

Rec'd PET/PTO 01 OCT 2004

PCT/JP03/04063

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

31.03.03

10/509898

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-101873

[ST.10/C]:

[JP2002-101873]

出 願 人

Applicant(s):

日本電気株式会社

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

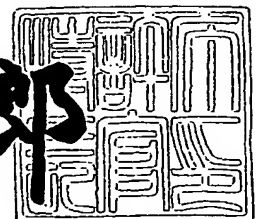
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033827

【書類名】 特許願

【整理番号】 34002224

【提出日】 平成14年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/3065

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 大竹 浩人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 多田 宗弘

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 原田 恵充

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 脇岡 健一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 齋藤 忍

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

    【氏名】 林 喜宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100102864

    【弁理士】

【氏名又は名称】 工藤 実

【選任した代理人】

【識別番号】 100099553

【弁理士】

【氏名又は名称】 大村 雅生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053213

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715177

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 開口を有する有機絶縁膜を備え、  
前記有機絶縁膜は、前記開口に面した改質部を有し、  
前記改質部は、窒素原子を含む  
半導体装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の半導体装置において、  
前記改質部は、更に、フッ素原子を含み、  
前記改質部における前記フッ素原子の濃度は、前記窒素原子の濃度よりも低い  
半導体装置。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の半導体装置において、  
更に、前記開口の内部に、銅を主成分とする金属導体を備えた  
半導体装置。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の半導体装置において、  
前記金属導体は、前記改質部に直接に接する  
半導体装置。

【請求項 5】 (a) 基板の上面側に、有機絶縁膜を形成する工程と、  
(b) 前記有機絶縁膜を、エッチングして開口を形成する工程  
と、  
(c) 前記有機絶縁膜の前記開口に面する位置に、窒素原子を含む改質部を形成する工程  
を備えた

半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法において、  
前記改質部は、更に、フッ素原子を含み、  
前記フッ素原子の濃度は、前記窒素原子の濃度よりも低い  
半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法において、

前記開口のエッチングでは、窒素ガスとフルオロカーボンとを含むエッチングガスが使用され、前記（b）工程と前記（c）工程とは同時に行われる半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法において、前記窒素ガスのモル比は、前記エッチングガス全体の 5 0 % 以上である半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法において、前記窒素ガスのモル比は、前記エッチングガス全体の 7 0 % 以上である半導体装置の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法において、前記（b）工程では、前記エッチングのために発生されるプラズマの発生と遮断とが交互に行われる半導体装置の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法において、前記（b）工程が行われている間に、前記基板へのバイアスの供給と遮断とが交互に行われる半導体装置の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法において、前記（c）工程は、前記（b）工程の後、前記有機絶縁膜の前記開口に面する位置を、窒素原子を含むプラズマに曝すことによって行われる半導体装置の製造方法。

【請求項 1 3】 （d）基板の上面側に有機絶縁膜を形成する工程と、（e）前記有機絶縁膜を、窒素原子を含むプラズマでエッチングして開口を形成する工程とを備え、

前記（e）工程では、前記プラズマの発生の供給と遮断とが交互に行われる半導体装置の製造方法。

【請求項 1 4】 （d）基板の上面側に有機絶縁膜を形成する工程と、（e）前記有機絶縁膜を、窒素原子を含むプラズマでエッチングして開口を形

成する工程

とを備え、

前記(e)工程が行われている間に、前記基板へのバイアスの供給と遮断とが交互に行われる

半導体装置の製造方法。

【請求項15】 (f)有機絶縁膜を形成する工程と、

(g)前記有機絶縁膜をエッチングして開口を形成する工程と、

(h)前記開口を形成した後、前記有機絶縁膜を、窒素原子を含むプラズマに曝す工程

とを備えた

半導体装置の製造方法。

【請求項16】 (i)有機化合物により第1層間絶縁膜を形成する工程と

(j)前記第1層間絶縁膜の上面側に、有機化合物により第2層間絶縁膜を形成する工程と、

(k)前記第2層間絶縁膜を貫通する配線溝と、前記第1層間絶縁膜を貫通するビア孔とを、一のエッチングプロセスによって形成する工程と、

(l)前記配線溝の側壁と前記ビア孔の側壁とに、窒素原子を含む改質部を形成する工程と、

(m)前記(d)ステップの後、前記配線溝と前記ビア孔とを、導体によって埋め込む工程

とを備えた

半導体装置の製造方法。

【請求項17】 請求項16に記載の半導体装置の製造方法において、前記改質部は、更に、フッ素原子を含み、

前記フッ素原子の濃度は、前記窒素原子の濃度よりも低い

半導体装置の製造方法。

【請求項18】 請求項17に記載の半導体装置の製造方法において、前記配線溝と前記ビア孔とのエッチングでは、窒素ガスとフルオロカーボンと

を含むエッチングガスが使用され、前記（１）工程は、前記（k）工程と同時に  
行われる

半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置及びその製造方法に関する。本発明は、特に有機低誘電率材料を層間絶縁膜に使用した半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の配線遅延を減少するために、低い誘電率を有する有機材料を層間絶縁膜に使用することが検討されている。ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン（BCB）重合体、ポリフェニレン、ポリアリエルエーテル、ポリアリレン等の炭化水素系ポリマー、メチルシリカのような有機シリカは、層間絶縁膜として好適な有機材料である。実効的な誘電率を更に低減するために、ポーラス構造（多孔構造）を有する有機シリカを層間絶縁膜として使用することも検討されている。

【0003】

有機低誘電率材料を層間絶縁膜として使用するためには、有機低誘電率材料によって形成された有機膜を加工する必要がある。このため、有機膜を加工する有機膜加工技術の開発が進められている。

【0004】

アンダーカットやボーイングのような形状異常を回避し、有機低誘電率材料膜を所定形状に加工することを目的とした第１の有機膜加工技術が、公開特許公報（特開 2 0 0 0 - 3 6 4 8 4）に開示されている。公知のその第１の有機膜加工技術では、水素原子含有気体と窒素原子含有気体との混合ガスが、有機低誘電率材料膜のエッチングガスとして使用されている。水素原子含有気体と窒素原子含有気体との混合ガスの使用は、エッチングの異方性を高め、アンダーカットやボーイングのような形状異常を回避する。当該公報には、更に、有機低誘電率材料

としてポリオルガノシロキサン架橋ビスベンゾシクロブテンが使用されるときに、酸素ガスとジフルオロメチレン ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) とが既述の混合ガスに添加される旨が開示されている。

## 【0005】

更に、有機低誘電率材料膜のエッチング形状を良好にし、且つ、有機低誘電率材料膜の膜質の劣化をなくすことを目的とした第2の有機膜加工技術が、公開特許公報（特開2001-35832）に開示されている。公知のその第2のエッチング技術では、水素原子と窒素原子との一方又は両方を含む第1ガスと、リン又は硫黄又はシリコン原子を容易に遊離する第2ガスとの混合ガスが、有機低誘電率材料膜のエッチングガスとして使用されている。エッチングガスから酸素が排除されていることにより、有機低誘電率材料膜の膜質の劣化が防止されている。この混合ガスを使用して有機低誘電率材料膜をエッチングすると、エッチングによって形成されるパターンの側壁に、リン、硫黄、又はシリコン原子が付着し、重合して、側壁保護膜が形成される。側壁保護膜の形成により、第2のエッチング技術は、有機低誘電率材料膜を異方的にエッチングすることを可能にする。当該公報には、更に、エッチングガスである混合ガスに窒素ガスが添加されることにより、形成される側壁保護膜にも窒素が添加され、より強固な側壁保護膜が形成される旨が開示されている。

## 【0006】

更に、プラズマガスによる有機低誘電率材料の異方性エッチング方法を提供することを目的とした第3の有機膜加工技術が、公開特許公報（特開2000-269185）に開示されている。公知のその第3のエッチング技術では、酸素ガスとアンモニアとの混合ガス、酸素ガスと水との混合ガス、酸素ガスとメタンとの混合ガス、酸素ガスと水素ガスとの混合ガスがエッチングガスとして使用されている。このようなエッチングガスの使用は、パターンの側壁にパッシベーション層を形成し、異方性エッチングを可能にする。当該公報には、更に、ガスに少しの割合の窒素を任意に加えても良い旨が開示されている。

## 【0007】

更に、半導体プロセスの際に、有機低誘電率材料を保護し、デバイスの全有効



低誘電率を保持することを目的とした第4の有機膜加工技術が、公開特許公報（特開2001-351976）に開示されている。第4の有機膜加工技術では、有機低誘電率材料膜の上に、1層または2層の犠牲的ハードマスクと永久的ハードマスクとが形成される。デュアルダマシン構造を形成するためには、3層のハードマスクが形成される。1層または2層の犠牲的ハードマスクは、永久的ハードマスクの形成を可能にする。永久的ハードマスクは、有機低誘電率材料膜を保護し、その誘電率の変化を防ぐ。当該公報には、有機低誘電率材料膜のエッチングに、0～500 sccmのAr、0～20 sccmのC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、0～100 sccmのC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、0～100 sccmのCHF<sub>3</sub>、0～100 sccmのCF<sub>4</sub>、0～100 sccmのO<sub>2</sub>、0～100 sccmのN<sub>2</sub>、0～100 sccmのCO、0～100 sccmのCO<sub>2</sub>がエッチングガスとして使用される旨が開示されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、有機低誘電率材料で形成された層間絶縁膜を半導体プロセスの間に加えられるダメージから保護し、層間絶縁膜のリーク電流の低減と、半導体装置の信頼性の向上とを実現するための技術を提供することにある。

## 【0009】

本発明の他の目的は、配線を構成する銅が、有機低誘電率材料で形成された層間絶縁膜に拡散するのを防止する技術を提供することにある。

## 【0010】

本発明の更に他の目的は、配線に銅を使用し、層間絶縁膜に有機低誘電率材料を使用した半導体装置の製造工程を削減する技術を提供することにある。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

以下に、【発明の実施の形態】で使用される番号・符号を用いて、課題を解決するための手段を説明する。これらの番号・符号は、【特許請求の範囲】の記載と【発明の実施の形態】の記載との対応関係を明らかにするために付加されている。但し、付加された番号・符号は、【特許請求の範囲】に記載されている発明

の技術的範囲の解釈に用いてはならない。

【0012】

本発明による半導体装置は、開口を有する有機絶縁膜（5、26、28）を備えている。前記有機絶縁膜（5、26、28）は、前記開口に面して改質部（5a、26a、28a）を有する。改質部（5a、26a、28a）は、窒素原子を含む。このような改質層（5a、26a、28a）は、物理的、機械的に強固な構造を有しており、有機絶縁膜（5、26、28）を半導体プロセスの間に加えられるダメージから有効に保護する。

【0013】

開口の形状を最適化するためには、エッチングプロセスの過程で、フッ素原子を改質層（5a、26a、28a）に混入せざるを得ない場合がある。この場合、改質部（5a、26a、28a）における前記フッ素原子の濃度は、前記窒素原子の濃度よりも低いことが好ましい。フッ素原子の濃度の低減は、開口に埋め込まれる導電体の腐食を抑制する。

【0014】

改質層（5a、26a、28a）は、銅の拡散バリアとして作用するため、このような半導体装置は、前記開口の内部に、銅を主成分とする金属導体（8、31）を備えている場合に特に有効である。

【0015】

当該半導体装置において、銅を主成分とする金属導体（31）が、改質部（26a、28a）に直接に接し、金属導体（31）と有機絶縁膜（26、28）との間に、銅のバリア膜（30）が設けられないことが可能である。このような構造は、バリア膜（30）を形成する工程が必要なく、工程数の減少と、コストの低減との点で好ましい。

【0016】

本発明による半導体装置の製造方法は、

（a）基板（1、21）の上面側に、有機絶縁膜（5、26、28）を形成する工程と、

（b）前記有機絶縁膜（5、26、28）を、エッチングして開口を形成する

工程と、

(c) 前記有機絶縁膜 (5、26、28) の前記開口に面する位置に、窒素原子を含む改質部 (26a、28a) を形成する工程とを備えている。このような改質層 (5a、26a、28a) は、有機絶縁膜 (5、26、28) を半導体プロセスの間に加えられるダメージから保護する。

【0017】

改質層 (5a、26a、28a) にフッ素原子が含まれる場合には、開口に埋め込まれる導電体の腐食を防止する観点から、前記フッ素原子の濃度が、前記窒素原子の濃度よりも低いことが好ましい。

【0018】

この場合、前記開口のエッチングを窒素ガスとフルオロカーボンとを含むエッチングガスを使用して実行することにより、前記 (b) 工程と前記 (c) 工程とは同時に行うことが可能になる。

【0019】

エッチングガスに含まれる窒素ガスのモル比が、前記エッチングガス全体の50%以上であることは、有機絶縁膜 (5、26、28) を保護する効果が高い改質層 (5a、26a、28a) の形成を可能にする点で好ましい。好適な改質層 (5a、26a、28a) を形成するためには、エッチングガスに含まれる前記窒素ガスのモル比は、エッチングガス全体の70%以上であることが更に好ましい。

【0020】

窒素ガスとフルオロカーボンとを含むエッチングガスを使用して前記開口のエッチングを行う場合、エッチングのために発生されるプラズマの発生と遮断とが交互に行われることは、改質層 (5a、26a、28a) の形成を促進する点で好ましい。

【0021】

また、前記 (b) 工程が行われている間に、前記基板 (1、21) へのバイアスの供給と遮断とが交互に行われることは、改質層 (5a、26a、28a) の形成を促進する点で好ましい。

## 【0022】

前記(c)工程は、前記(b)工程の後、前記有機絶縁膜(5、26、28)の前記開口に面する位置を、窒素原子を含むプラズマに曝すことによって行われることがある。このようにして改質層(5a、26a、28a)を形成することは、改質層(5a、26a、28a)の形成を確実化できる点で好ましい。

## 【0023】

本発明による半導体装置の製造方法は、

(d) 有機絶縁膜(5、26、28)を形成する工程と、

(e) 有機絶縁膜(5、26、28)を、窒素原子を含むプラズマでエッチングして開口を形成する工程

とを備えている。前記(e)工程では、前記プラズマの発生の供給と遮断とが交互に行われる。このような半導体装置の製造方法では、有機絶縁膜(5、26、28)を保護する改質層(5a、26a、28a)が形成される。窒素原子を含むプラズマの発生の供給と遮断とが交互に行われることは、有機絶縁膜(5、26、28)の前記開口に面する位置に、改質層(5a、26a、28a)の成長を促進する。

## 【0024】

本発明による半導体装置の製造方法は、

(d) 基板(1、21)の上面側に有機絶縁膜(5、26、28)を形成する工程と、

(e) 有機絶縁膜(5、26、28)を、窒素原子を含むプラズマでエッチングして開口を形成する工程

とを備えている。前記(e)工程が行われている間、基板(1、21)へのバイアスの供給と遮断とは、交互に行われる。基板(1、21)へのバイアスの供給と遮断とが交互に行われることは、有機絶縁膜(5、26、28)の開口に面する位置に、改質層(5a、26a、28a)の成長を促進する。

## 【0025】

本発明による半導体装置の製造方法は、

(f) 有機絶縁膜(5、26、28)を形成する工程と、

(g) 有機絶縁膜 (5、26、28) をエッチングして開口を形成する工程と

(h) 前記開口を形成した後、有機絶縁膜 (5、26、28) を、窒素原子を含むプラズマに曝す工程

とを備えている。このような半導体装置の製造方法は、有機絶縁膜 (5、26、28) の開口に面する位置に、有機絶縁膜 (5、26、28) を保護する改質層 (5a、26a、28a) を成長させる。

【0026】

本発明による半導体装置の製造方法は、

(i) 有機化合物により第1層間絶縁膜 (26) を形成する工程と、

(j) 前記第1層間絶縁膜 (26) の上面側に、有機化合物により第2層間絶縁膜 (28) を形成する工程と、

(k) 前記第2層間絶縁膜 (28) を貫通する配線溝と、前記第1層間絶縁膜を貫通するビア孔 (26) とを、一のエッチングプロセスによって形成する工程と、

(1) 前記配線溝の側壁と前記ビア孔の側壁とに、窒素原子を含む改質部 (26a、28a) を形成する工程と、

(m) 前記 (d) ステップの後、前記配線溝と前記ビア孔とを、導体 (30、31) によって埋め込む工程

とを備えている。このような半導体装置の製造方法は、改質部 (26a、28a) の形成後、導体 (30、31) の形成までに実行される半導体プロセスを少なくすることができる。このため、形成された改質部 (26a、28a) のダメージが少ない状態で、導体 (30、31) を前記配線溝と前記ビア孔とに埋め込む工程を実施できる。

【0027】

改質層 (26a、28a) には、フッ素原子が含まれることがある。この場合、前記フッ素原子の濃度は、前記窒素原子の濃度よりも低いことが好ましい。

【0028】

このとき、前記開口のエッチングを、窒素ガスとフルオロカーボンとを含むエ

ッチングガスが使用して実行することにより、前記（１）工程と前記（ｋ）工程とを同時に行うことが可能になる。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

以下、添付図面を参照しながら、本発明による半導体装置及びその製造方法の実施の一形態を説明する。

【 0 0 3 0 】

（実施の第 1 形態）

図 1 は、本発明の実施の第 1 形態の半導体装置 1 0 を示している。半導体装置 1 0 は、表面に MOS トランジスタ 1 a が形成された半導体基板 1 を備えている。半導体基板 1 は、層間絶縁膜 2 によって被覆されている。層間絶縁膜 2 には、層間絶縁膜 2 を貫通して MOS トランジスタ 1 a に到達する導電性のプラグ 3 が形成されている。

【 0 0 3 1 】

層間絶縁膜 2 の上には、シリコン窒化膜 4、有機絶縁膜 5、シリコン酸化膜 6、及びシリコン窒化膜 7 が、順次に形成されている。シリコン窒化膜 4 は、有機絶縁膜 5 のエッチングにおいて使用されるエッチングストッパである。有機絶縁膜 5 は、誘電率が低い有機低誘電率材料で形成され、典型的には、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン（BCB）重合体で形成される。BCB 膜で形成された有機絶縁膜 5 の比誘電率は、2.4～2.7 である。有機絶縁膜 5 には、ポリフェニレン、ポリアリエルエーテル、ポリアリレン等の炭化水素系ポリマー、メチルシリカのような有機シリカ等の他の有機材料が使用されることが可能である。シリコン酸化膜 6、及びシリコン窒化膜 7 は、有機絶縁膜 5 のエッチングで使用するデュアルハードマスクである。

【 0 0 3 2 】

シリコン窒化膜 4、有機絶縁膜 5、シリコン酸化膜 6、及びシリコン窒化膜 7 には、それらを貫通して層間絶縁膜 2 に到達する配線溝が形成されている。その配線溝には、銅配線 8 が形成されている。銅配線 8 は、配線溝の底面及び側面を被覆するバリア膜 8 a と、銅膜 8 b とを含む。バリア膜 8 a は、配線溝の底面及

び側面を被覆するタンタル膜（図示されない）及びそのタンタル膜を被覆する窒化タンタル膜（図示されない）で形成されている。銅膜 8 b は、銅を主成分とする。銅膜 8 b は、バリア膜 8 a の上に配線溝を埋め込むように形成されている。

## 【0033】

有機絶縁膜 5 のうち、バリア膜 8 a に接する部分には、改質層 5 a が形成されている。後述されるように、改質層 5 a は、有機絶縁膜 5 を、窒素ガスと  $C_4F_8$  とを含むエッチングガスを使用してエッチングする間に形成され、従って、炭素原子と窒素原子とフッ素原子とを含んでいる。炭素原子と窒素原子とを多数含む改質層 5 a には、炭素-窒素結合が多数形成されている。

## 【0034】

炭素-窒素結合が多く形成されている改質層 5 a は、機械的、化学的に強固な構造を有しており、更に、絶縁性が高い。このような特性を有する改質層 5 a は、銅配線 8 からの銅の拡散を防止し、更に、銅配線 8 から有機絶縁膜 5 を介して流れるリーク電流を低減する。

## 【0035】

一方、改質層 5 a のフッ素濃度は、銅配線 8 の腐食の原因とならないように低くされ、窒素濃度よりも低くされている。このような改質層 5 a は、銅膜 8 b を腐食させる原因となることなく、有機絶縁膜 5 を有効に保護する。

## 【0036】

改質層 5 a は、有機絶縁膜 5 のエッチングの際にプラズマ中に放出される炭素、及びフッ素が有機絶縁膜 5 の側壁に付着して形成されるエッチング付着物で形成されるのではないことに留意されるべきである。窒素ガスと  $C_4F_8$  とを含むエッチングガスを使用したエッチングの間に有機絶縁膜 5 の側壁に付着するエッチング付物は、窒素原子とフッ素原子とを含む有機ポリマーである。このエッチング付物は、フッ素原子を多量に含み、そのフッ素濃度は、窒素濃度よりも高い。このエッチング付物は、半導体装置 10 の製造プロセスの実行中に、配線を構成する銅が腐食される原因になるため、有機洗浄工程によって実質的に完全に除去される。

## 【0037】

図2から図8は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示している。図2から図8に示されているように、本実施の形態では、シングルダマシン技術を用いた配線の形成が行われる。

## 【0038】

図2に示されているように、半導体基板1の表面にMOSトランジスタ1aが形成された後、半導体基板1が層間絶縁膜2によって被覆される。更に、層間絶縁膜2には、層間絶縁膜2を貫通してMOSトランジスタ1aに到達するプラグ3が形成される。

## 【0039】

プラグ3の形成の後、図3に示されているように、シリコン窒化膜4、有機絶縁膜5、シリコン酸化膜6、シリコン窒化膜7が、半導体基板1の上面側の全面に順次に形成される。

## 【0040】

シリコン窒化膜7の形成の後、図4に示されているように、シリコン窒化膜7の上に、フォトレジストマスク11がフォトリソグラフィ技術を用いて形成される。

## 【0041】

続いて、形成されたフォトレジストマスク11を用いて、シリコン窒化膜7がエッチングされる。シリコン窒化膜7のエッチングでは、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ とアルゴンと酸素ガス( $\text{O}_2$ )との混合ガスがエッチングガスとして使用される。シリコン窒化膜7のエッチングでは、シリコン酸化膜6の一部がエッチングされることも可能であるが、有機絶縁膜5が露出されてはならない。シリコン窒化膜7のエッチングの後、酸素プラズマを用いたアッシングが行われ、図5に示されているように、フォトレジストマスク11が除去される。

## 【0042】

フォトレジストマスク11の除去の後、シリコン窒化膜7をマスクとして、シリコン酸化膜6がエッチングされる。シリコン酸化膜6のエッチングにより、有機絶縁膜5のエッチングに使用されるデュアルハードマスクの形成が完了する。

## 【0043】



シリコン酸化膜 6 のエッチングの後、図 6 に示されているように、シリコン酸化膜 6 とシリコン酸化膜 7 とをデュアルハードマスクとして、有機絶縁膜 5 がエッチングされる。

## 【0044】

有機絶縁膜 5 のエッチングには、 $C_4F_8$  と窒素ガス ( $N_2$ ) と酸素ガス ( $O_2$ ) とが混合されたエッチングガスが使用される。有機絶縁膜 5 のエッチングに使用されるエッチングガスの主成分は、窒素ガスである。窒素ガスを主成分とするエッチングガスによって有機絶縁膜 5 がエッチングされることにより、プラズマに含まれる窒素ラジカルが、有機絶縁膜 5 に注入され、改質層 5 a が形成される。窒素が添加されている改質層 5 a は、機械的、化学的に安定であり、且つ、絶縁性が高い。このような改質層 5 a は、有機絶縁膜 5 を有効に保護する。改質層 5 a を有効に形成するためには、エッチングガスに含まれる窒素ガスのモル比は、全体の 50% 以上であることが好ましく、より好適には、窒素ガスのモル比は、全体の 70% 以上であることが好ましい。

## 【0045】

一方、エッチングガスに  $C_4F_8$  を添加されていることにより、有機絶縁膜 5 の異方的なエッチングが実現されている。有機絶縁膜 5 のエッチングでは、 $C_4F_8$  の代わりに他のフルオロカーボンが使用されうる。ただし、 $C_4F_8$  のように、一分子に含まれる炭素の数が 2 以上であるフルオロカーボンを使用することは、エッチングの異方性を高める観点で好ましい。

## 【0046】

このような組成を有するエッチングガスを使用して有機絶縁膜 5 をエッチングすると、改質層 5 a が形成されると同時に、プラズマ中の炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子が有機絶縁膜 5、シリコン酸化膜 6、シリコン窒化膜 7 の側壁に付着され、付着物層 1 2 が形成される。付着物層 1 2 は、有機絶縁膜 5 の異方的エッチングを実現する役割を果たしている。

## 【0047】

付着物層 1 2 と改質層 5 a との組成を調べるために、発明者は、 $C_4F_8$  と窒素ガスと酸素ガスとが混合されたエッチングガスを用いて BCB 膜の表面部のエ

エッチングする実験を行った。この実験において、エッチングが行われるチャンバーに導入された $C_4F_8$ と窒素ガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、10 sccm、150 sccm、及び30 sccmであり、従って、窒素( $N_2$ )がエッチングガスの全体に占めるモル比は、79%であった。更に、エッチングの後に、BCB膜の洗浄が行われた。エッチング直後のBCB膜の表面部の組成と、洗浄後のBCB膜の表面部の組成とが、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて分析された。エッチング直後のBCB膜の表面部の組成は、付着物層12の組成に対応し、洗浄後のBCB膜の表面部の組成は、改質層5aの組成に対応する。

## 【0048】

図9に示されているように、エッチング直後のBCB膜の表面から得られた炭素、フッ素、窒素の信号強度は、それぞれ、5151、2189、及び626 (a. u.) であった。これは、エッチング後にBCB膜の表面に残されているエッチング付着物のフッ素濃度は、窒素濃度よりも高いことを意味している。即ち、図9の表は、エッチング付着物で形成される付着物層12のフッ素濃度が、窒素濃度よりも高いことを示している。

## 【0049】

一方、洗浄され、エッチング付着物が除去されたBCB膜の表面から得られた炭素、フッ素、窒素の信号強度は、それぞれ、5976、461、及び573 (a. u.) であった。これは、窒素ガスを含むエッチングガスを用いたBCB膜のエッチングにより、BCB膜の表面部には、窒素が添加されることを示している。即ち、窒素ガスを含むエッチングガスを用いた有機絶縁膜5のエッチングにより、改質層5aに窒素が添加されることを意味している。更に、洗浄後のBCB膜の表面部のフッ素濃度は、窒素濃度よりも低い。即ち、図9の表は、改質層5aのフッ素濃度が、窒素濃度よりも低いことを示している。

## 【0050】

このように、有機絶縁膜5のエッチングにより形成される改質層5aと付着物層12とは、その組成が異なる。窒素濃度が高く、フッ素濃度が低い改質層5aは、有機絶縁膜5の保護に使用され、フッ素濃度が高い付着物層12は、銅配線

8を腐食する原因となるため、後述されるように、有機洗浄によって除去される。

【0051】

有機絶縁膜5のエッチングは、エッチングストップであるシリコン窒化膜4が露出されるまで行われ、シリコン窒化膜4の上面で停止される。

【0052】

有機絶縁膜5のエッチングの後、図7に示されているように、有機洗浄工程により、付着物層12が実質的に完全に除去される。これにより、図1の銅配線8の腐食が防がれている。

【0053】

続いて、シリコン窒化膜がエッチングされる条件で、半導体基板1の上面側の全面がエッチバックされ、図8に示されているように、シリコン窒化膜4の露出されている部分がエッチングされる。シリコン窒化膜4をエッチングするエッチバックの際、上述の改質層5aは、有機絶縁膜5を保護し、有機絶縁膜5の絶縁特性の劣化を防ぐ。

【0054】

シリコン窒化膜4のエッチングにより、シリコン窒化膜7もエッチングされる。しかし、図3のシリコン窒化膜5及びシリコン窒化膜7の形成のとき、シリコン窒化膜7の膜厚は、シリコン窒化膜5の膜厚よりも厚く形成され、シリコン窒化膜7は、完全には除去されない。

【0055】

シリコン窒化膜4のエッチングにより、銅配線8を埋め込む配線溝13が形成される。プラグ3は、配線溝13に露出され、プラグ3への電氣的接続が可能になる。

【0056】

続いて、配線溝13の内部にバリア膜8aと銅膜8bとが埋め込まれ、銅配線8が形成される。銅配線8は、銅メッキとCMP (Chemical Mechanical Polishing) とを用いた、当業者にとって周知の銅配線埋め込み技術により形成される。CMPの際、デュアルハードマスクを構成するシリコン酸化膜6及びシリコン

窒化膜 7 が多く除去されることは、層間絶縁膜の実効誘電率の低減に有効である。銅配線 8 の形成により、図 1 に示されている半導体装置 10 の形成が完了する。

#### 【0057】

以上に説明されているように、実施の第 1 形態では、有機絶縁膜 5 の側壁に、窒素が添加された改質層 5a が形成される。改質層 5a は、機械的、化学的に強い構造を有しており、有機絶縁膜 5 を半導体プロセスの間に加えられるダメージから保護する。更に、改質層 5a は、銅配線 8 からの銅の拡散を防止し、銅配線 8 から有機絶縁膜 5 を介して流れるリーク電流を低減する。

#### 【0058】

実施の第 1 形態において、有機絶縁膜 5 のエッチングでは、プラズマを生成するための放電が間欠的に行われることが好ましい。図 10 は、プラズマを生成するための放電を間欠的に行うエッチング装置の一例を示す。当該エッチング装置は、エッチングが行われるチャンバー 101 を備えている。チャンバー 101 には、フルオロカーボンガス供給ライン 111、窒素ガス供給ライン 112、及び酸素ガス供給ライン 113 が接続されている。フルオロカーボンガス供給ライン 111 は、 $C_4F_8$  をチャンバー 101 に供給し、窒素ガス供給ライン 112 は、窒素ガス ( $N_2$ ) をチャンバー 101 に供給し、酸素ガス供給ライン 113 は、酸素ガス ( $O_2$ ) をチャンバー 101 に供給する。

#### 【0059】

図 10 のエッチング装置は、平行平板型エッチング装置であり、チャンバー 101 の内部には、互いに対向する上部電極 102 と下部電極 103 とが設けられている。下部電極 103 には、ウエハ W を保持する静電チャック 104 が接続されている。有機絶縁膜 5 のエッチングの際には、上述の半導体基板 1 がウエハ W として静電チャック 104 の上に載置される。

#### 【0060】

上部電極 102 は、整合器 105 を介して高周波電源 106 に接続されている。下部電極 103 は、整合器 107 を介して高周波電源 108 に接続されている。高周波電源 106 は、プラズマをチャンバー 101 の内部で発生するために使

用され、高周波電源108は、ウエハWにバイアスを印加するために使用される。高周波電源106と高周波電源108とは、いずれも、13.56MHzの高周波電力を出力する。高周波電源106と高周波電源108とは、制御装置109によって制御される。制御装置109は、高周波電源106による上部電極102への高周波電圧の供給と遮断とを制御し、更に、高周波電源108によるウエハWへのバイアスの供給と遮断とを制御する。

#### 【0061】

有機絶縁膜5のエッチングの際、高周波電源106が間欠的に高周波電力を上部電極102に供給すると、チャンバー101の内部では、間欠的に放電が発生する。図11は、放電が間欠的に行われたときの、有機絶縁膜5がエッチングの過程を示している。

#### 【0062】

放電が発生している期間では、放電によってプラズマ中に正イオンが生成され、生成された正イオンによって有機IDL5がエッチングされる。このとき、プラズマ中の電子のエネルギーは、イオンのエネルギーに比べて非常に高いため、フォトレジストマスク11には、電子が蓄積される。このため、有機絶縁膜5には正イオンのみが入射できる荷電分離状態が現れる。

#### 【0063】

放電が遮断されると、電子のエネルギーは、10～数10 $\mu$ sの間に急激に減少し、プラズマと有機絶縁膜5との電位差が減少する。そのため、有機絶縁膜5に入射するイオンのエネルギーは非常に低くなり、中性ラジカルとエッチング生成物とが、有機絶縁膜5の側壁とエッチング面とに堆積する。中性ラジカルとエッチング生成物とが堆積する間、窒素ラジカルが有機絶縁膜5に拡散し、有機絶縁膜5の側壁が窒化されて改質層5aが成長する。連続的に放電が行われる場合でも、有機絶縁膜5の側壁は窒化されるが、間欠的な放電が行われることにより改質層5aの成長が促進される。

#### 【0064】

1回の放電の継続時間は、10～500 $\mu$ sであることが好ましい。放電が継続される時間が長いと、放電は安定になるが、500 $\mu$ sよりも放電の継続時間

が長くなると、放電が遮断される効果が薄くなる。一方、放電の継続時間が  $10\ \mu\text{s}$  より短いと、放電が安定しない。

## 【0065】

一方、放電が遮断される遮断時間は、 $10\sim 500\ \mu\text{s}$  であることが好ましい。放電の遮断時間が  $10\ \mu\text{s}$  より短いと、電子温度が実質的に低減しないため、放電が遮断される効果が薄くなる。一方、放電の遮断時間が  $500\ \mu\text{s}$  より長いと、放電が安定しなくなる。

## 【0066】

また、実施の第1形態において、有機絶縁膜5のエッチングでは、半導体基板1へのバイアスの印加が間欠的に行われることが好ましい。図10のエッチング装置を用いて有機絶縁膜5のエッチングを行う場合、高周波電源108による上部電極104への高周波電力の供給を間欠的に行うことにより、半導体基板1に、間欠的にバイアスを印加することができる。

## 【0067】

半導体基板1にバイアスが印加されている間、図11と同様に、フォトレジストマスク11には電子が蓄積され、荷電分離状態が現れる。

## 【0068】

半導体基板1へのバイアスの印加が遮断されると、正イオンを引き込む作用をするプラズマと有機絶縁膜5との電位差が減少し、有機絶縁膜5に入射するイオンのエネルギーが減少する。イオンのエネルギーが低下すると、有機絶縁膜5の側壁のエッチングレートが低下するため、有機絶縁膜5の側壁の窒化が起こりやすくなり、改質層5aの成長が促進される。

## 【0069】

このように、半導体基板1へのバイアスの印加が間欠的に行われることにより、改質層5aの成長が促進される。

## 【0070】

半導体基板1へのバイアスの間欠的な印加による改質層5aの成長の促進は、上述された、間欠的な放電による改質層5aの成長の促進と同時に行われることが可能である。

## 【 0 0 7 1 】

また、実施の第 1 形態において、改質層 5 a の成長は、有機絶縁膜 5 のエッチング後に、半導体基板 1 の上面側に窒素プラズマを照射することによって実行されることが可能である。この場合、図 1 2 に示されているように、フルオロカーボンを含むエッチングガスを用いて有機絶縁膜 5 がエッチングされる。有機絶縁膜 5 のエッチングにより、有機絶縁膜 5、シリコン酸化膜 6、及びシリコン窒化膜 7 の側壁には、エッチング付着物 1 2' が付着する。その後、図 1 3 に示されているように、有機洗浄によってエッチング付着物 1 2' を除去する前に、窒素プラズマが照射される。窒素プラズマの照射により、有機絶縁膜 5 の側壁に、改質層 5 a が成長する。窒素プラズマの照射による改質層 5 a の成長は、改質層 5 a の成長を確実に行うことができる点で好ましい。

## 【 0 0 7 2 】

窒素プラズマの照射は、エッチング付着物 1 2' を除去した後に行われることも可能である。この場合、有機洗浄に使用される有機洗浄液からの有機絶縁膜 5 の保護は行われませんが、有機絶縁膜 5 の側壁への改質層 5 a の成長を一層に確実に行うことができる。

## 【 0 0 7 3 】

また、窒素ガスを含むエッチングガスを用いた有機絶縁膜 5 のエッチングと、有機絶縁膜 5 のエッチング後の窒素プラズマの照射とは、併用されることが可能である。これらの併用は、改質層 5 a を一層に確実に成長させる点で好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

(実施の第 2 形態)

実施の第 2 形態では、窒素を添加して有機絶縁膜の側壁に改質層を成長する技術が、デュアルダマシンプロセスに適用されている。

## 【 0 0 7 5 】

図 1 4 は、本発明の実施の第 2 形態の半導体装置 2 0 を示している。半導体装置 2 0 は、基板 2 1 と、基板 2 1 の上に形成された下部配線構造 2 2 を備えている。基板 2 1 の内部には、MOS トランジスタ及びプラグが形成されているが、それらは、いずれも図示されていない。下部配線構造 2 2 は、積層絶縁膜 2 3 と

銅配線 24 とを含む。銅配線 24 は、積層絶縁膜 23 に形成された配線溝に埋め込まれている。

#### 【0076】

下部配線構造 22 の上には、キャップ膜 25 と有機ビア層間膜 26 とが順次に形成されている。キャップ膜 25 は、シリコン窒化膜で形成されている。有機ビア層間膜 26 は、誘電率が低い有機低誘電率材料で形成され、典型的には、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン（BCB）重合体で形成される。後述されるように、キャップ膜 25 は、有機低誘電率材料で形成された有機ビア層間膜 26 のエッチングストッパとして使用される。キャップ膜 25 と有機ビア層間膜 26 とには、それらを貫通し、銅配線 24 に到達するビア孔が形成されている。

#### 【0077】

有機ビア層間膜 26 の上には、ストッパ膜 27 と有機トレンチ層間膜 28 とハードマスク膜 29 とが順次に形成されている。ストッパ膜 27 は、シリコン窒化膜で形成されている。有機トレンチ層間膜 28 は、誘電率が低い有機低誘電率材料で形成され、典型的には、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン（BCB）重合体で形成される。ストッパ膜 27 は、有機低誘電率材料で形成された有機トレンチ層間膜 28 をエッチングする際にエッチングストッパとして使用される。ハードマスク膜 29 は、シリコン窒化膜で形成されている。ハードマスク膜 29 は、有機トレンチ層間膜 28 をエッチングする際にハードマスクとして使用される。

#### 【0078】

ストッパ膜 27 と有機トレンチ層間膜 28 とハードマスク膜 29 とには、それらを貫通して有機ビア層間膜 26 に到達する配線溝が形成されている。その配線溝と、キャップ膜 25 と有機ビア層間膜 26 とを貫通するビア孔とは、バリア膜 30 によって被覆されている。バリア膜 30 は、配線溝とビア孔とを被覆するタンタル膜（図示されない）と、そのタンタル膜を被覆する窒化タンタル膜（図示されない）とから構成されている。バリア膜 30 の上には、配線溝とビア孔とを埋め込むように銅膜 31 が形成されている。銅膜 31 は、銅を主成分として形成されている。銅膜 31 のうち、配線溝に埋め込まれている部分は、上部配線を構



成する。一方、銅膜31のうち、ビア孔に埋め込まれた部分は、その上部配線と、下部配線構造22の銅配線24とを接続するビアとなる。

## 【0079】

ビア孔の側面を構成する有機ビア層間膜26の側壁には、改質層26aが形成され、配線溝の側面を構成する有機トレンチ層間膜28の側壁には、改質層28aが形成されている。改質層26a及び改質層28aは、実施の第1形態の改質層5aと同様に、窒素ガスと $C_4F_8$ とを含むエッチングガスを使用してエッチングする間に形成され、従って、炭素原子と窒素原子とフッ素原子とを含んで構成されている。炭素原子と窒素原子とを多数含む改質層26a及び改質層28aには、炭素-窒素結合が多数形成されている。炭素-窒素結合が多く形成されている改質層26a及び改質層28aは、有機ビア層間膜26と有機トレンチ層間膜28とを有効に保護する。更に改質層26a及び28aは、銅膜31からの銅の拡散を防止し、有機ビア層間膜26と有機トレンチ層間膜28とのリーク電流を低減する。

## 【0080】

一方、改質層26a及び改質層28aのフッ素濃度は、銅膜31が腐食されないように、窒素濃度よりも低く抑えられている。

## 【0081】

図15から図23は、実施の第2形態の半導体装置20の製造方法を示している。実施の第2形態では、いわゆる「ビアファーストプロセス」が使用されている。図15に示されているように、基板21の上に、積層絶縁膜23を構成するシリコン窒化膜23a、有機絶縁膜23b、及びシリコン窒化膜23cが、順次に積層される。続いて、形成された積層絶縁膜23に配線溝が設けられ、その配線溝を埋め込むように、銅配線24が形成される。銅配線24は、配線溝を被覆するバリア膜24aと、バリア膜24aの上に形成された銅膜24bとからなる。銅配線24の埋め込みは、当業者によって周知のダマシン技術により行われる。銅配線24の埋め込みにより、下部配線構造22の形成が完了する。

## 【0082】

下部配線構造22の形成の後、図16に示されているように、キャップ膜25

、有機ビア層間膜 26、ストッパ膜 27、有機トレンチ層間膜 28、及びハードマスク膜 29 が順次に形成される。キャップ膜 25、ストッパ膜 27、及びハードマスク膜 29 は、シリコン窒化膜で形成される。有機ビア層間膜 26 と、有機トレンチ層間膜 28 とは、有機低誘電率材料で形成され、典型的には、有機ビア層間膜 26 としては、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン (BCB) 重合体を使用される。

## 【0083】

続いて、図 17 に示されているように、基板 21 の上面側の全面に反射防止膜 32 が形成された後、反射防止膜 32 の上にフォトレジストマスク 33 が形成される。フォトレジストマスク 33 は、有機ビア層間膜 26 を貫通するビア孔の位置を規定する。

## 【0084】

フォトレジストマスク 33 の形成の後、図 18 に示されているように、フォトレジストマスク 33 を用いて、反射防止膜 32、ハードマスク膜 29、有機トレンチ層間膜 28、ストッパ膜 27、及び有機ビア層間膜 26 が順次にエッチングされ、キャップ膜 25 に到達するビア孔 34 が形成される。

## 【0085】

有機ビア層間膜 26 と有機トレンチ層間膜 28 とのエッチングには、 $C_4F_8$  と窒素ガス ( $N_2$ ) と酸素ガス ( $O_2$ ) とが混合されたエッチングガスが使用される。エッチングガスの主成分は、窒素ガスである。窒素ガスを主成分とするエッチングガスによって有機ビア層間膜 26 と有機トレンチ層間膜 28 とがエッチングされることにより、プラズマに含まれる窒素ラジカルが、有機ビア層間膜 26 と有機トレンチ層間膜 28 とに注入される。窒素ラジカルの注入により、有機ビア層間膜 26 及び有機トレンチ層間膜 28 には、それぞれ、炭素原子と窒素原子とを多数含む改質層 26a、28b が形成される。改質層 26a、28b には、炭素-窒素結合が多数形成され、改質層 26a、28b は、以下に行われる半導体製造プロセスにおいて、有機ビア層間膜 26 と有機トレンチ層間膜 28 とを有効に保護する。改質層 26a、28b のフッ素濃度は銅膜 31 が腐食されない程度に低く、窒素濃度よりも低い。但し、有機トレンチ層間膜 28 に形成される

改質層 2 8 b のうち、バリア膜 3 0 と銅膜 3 1 とが埋め込まれる配線溝の内部にある部分は、以下に続くプロセスで除去される。

## 【 0 0 8 6 】

実施の第 1 形態と同様に、ハードマスク膜 2 9、有機トレンチ層間膜 2 8、ストッパ膜 2 7、及び有機ビア層間膜 2 6 の側壁には、フッ素原子を多く含むエッチング付着物が付着しているが、図 1 8 には図示されていない。

## 【 0 0 8 7 】

続いて、図 1 9 に示されているように、反射防止膜 3 2 とフォトレジストマスク 3 3 とが有機洗浄工程によって除去される。有機洗浄工程により、エッチング付着物も同時に除去される。

## 【 0 0 8 8 】

続いて基板 2 1 の上面側の全面に反射防止膜 3 5 が形成された後、図 2 0 に示されているように、フォトレジストマスク 3 6 がフォトリソグラフィ技術によって形成される。ビア孔 3 4 の内部には、反射防止膜 3 5 が厚く形成され、反射防止膜 3 5 は、ビア孔 3 4 の底部にあるキャップ膜 2 5 を保護する。フォトレジストマスク 3 6 は、有機トレンチ層間膜 2 8、及びハードマスク膜 2 9 に形成される配線溝の位置を規定する。

## 【 0 0 8 9 】

続いて、図 2 1 に示されているように、フォトレジストマスク 3 6 を用いて反射防止膜 3 5、有機トレンチ層間膜 2 8、及びハードマスク膜 2 9 がエッチングされ、配線溝 3 7 が形成される。

## 【 0 0 9 0 】

有機トレンチ層間膜 2 8 のエッチングは、上述の有機ビア層間膜 2 6 のエッチングと同様に、 $C_4F_8$  と窒素ガス ( $N_2$ ) と酸素ガス ( $O_2$ ) とが混合されたエッチングガスが使用される。そのエッチングガスの主成分は、窒素ガスである。このような組成を有するエッチングガスが使用されることにより、有機トレンチ層間膜 2 8 の側壁には、炭素原子と窒素原子とを多数含む改質層 2 8 a が形成される。改質層 2 8 a は、以下の半導体製造プロセスにおいて、有機トレンチ層間膜 2 8 を有効に保護する。改質層 2 8 a のフッ素濃度は、銅膜 3 1 が腐食され

ない程度に低く、窒素濃度よりも低い。

【0091】

配線溝37とビア孔34とが位置整合している場合には、有機トレンチ層間膜28の配線溝37に面する側壁には、既に、改質層28bが形成されている。この場合、改質層28bは、改質層28aの一部を構成することになる。

【0092】

有機トレンチ層間膜28のエッチングにより、ハードマスク膜29、有機トレンチ層間膜28の側壁には、フッ素原子を多く含むエッチング付着物が付着するが、そのエッチング付着物は、図21には図示されていない。

【0093】

続いて、図22に示されているように、反射防止膜35とフォトリソマスク36とが有機洗浄工程によって除去される。有機洗浄工程により、エッチング付着物も同時に除去される。改質層26a及び改質層28aは、この有機洗浄工程のとき、それぞれ、有機ビア層間膜26及び有機トレンチ層間膜28を保護する。

【0094】

更に、図23に示されているように、エッチバックによって、キャップ膜25とストッパ膜27とのうち露出されている部分が除去され、ビア孔34が銅配線24に到達する。改質層26a及び改質層28aは、このエッチバックのとき、それぞれ、有機ビア層間膜26及び有機トレンチ層間膜28を保護する。

【0095】

続いて、ビア孔34と配線溝37との側面及び底面に、バリア膜30が形成された後、銅膜31が形成され、ビア孔34と配線溝37とが埋め込まれる。銅膜31の形成により、図14に示された半導体装置20の形成が完了する。

【0096】

以上に説明されているように、実施の第2形態では、有機ビア層間膜26と有機トレンチ層間膜28の側壁に、窒素が添加された改質層26a、28aが形成される。改質層26a、28aは、機械的、化学的に強固な構造を有しており、有機ビア層間膜26と有機トレンチ層間膜28とを半導体プロセスの間に加えら

れるダメージから保護する。更に、改質層 26a、28a は、銅膜 31 からの銅の拡散を防止し、有機ビア層間膜 26 と有機トレンチ層間膜 28 とを介して流れるリーク電流を低減する。

## 【0097】

実施の第2形態では、図24に示されているように、バリア膜30が半導体装置20から排除されることが可能である。この場合、銅膜31が改質層26a及び改質層28aに直接に接触する。しかし、改質層26a及び改質層28aは、銅膜31に含まれる銅のバリア膜として有効に機能するため、バリア膜30が存在しないことは、半導体装置20の動作に大きく影響しない。バリア膜30が形成されないことは、工程の数の減少と、コストの低減の観点で好ましい。

## 【0098】

なお、実施の第2形態において、実施の第1形態と同様に、有機ビア絶縁膜26、及び有機トレンチ絶縁膜28のエッチングのとき、エッチングのためのプラズマを生成するための放電が間欠的に行われることが可能である。間欠的な放電は、有機ビア絶縁膜26、及び有機トレンチ絶縁膜28の側壁への改質層26a、28aの成長を促進する。

## 【0099】

また、有機ビア絶縁膜26、及び有機トレンチ絶縁膜28のエッチングが行われるとき、基板21へのバイアスの印加が間欠的に行われることが可能である。間欠的なバイアスの印加は、有機ビア絶縁膜26、及び有機トレンチ絶縁膜28の側壁への改質層26a、28aの成長を促進する。

## 【0100】

更に、改質層26a、28aの成長は、有機ビア絶縁膜26、及び有機トレンチ絶縁膜28のエッチングが行われた後に、窒素プラズマを有機ビア絶縁膜26、及び有機トレンチ絶縁膜28に照射することによって実行されることが可能である。窒素プラズマの照射による改質層26a、28aの成長は、改質層26a、28aを確実に形成できる点で好ましい。

## 【0101】

(実施の第3形態)

実施の第3形態では、実施の第2形態の半導体装置20が、「ビアファーストプロセス」ではなく、いわゆる「デュアルハードマスクプロセス」によって形成される。

#### 【0102】

まず、実施の第2形態と同様に、図15に示されている下部配線構造22が基板21の上に形成された後、図16に示されているように、キャップ膜25、有機ビア層間膜26、ストッパ膜27、有機トレンチ層間膜28、及びハードマスク膜29が形成される。既述のように、キャップ膜25、ストッパ膜27、及びハードマスク膜29は、シリコン窒化膜で形成され、有機ビア層間膜26と、有機トレンチ層間膜28とは、有機低誘電率材料で形成される。

#### 【0103】

後述されるように、実施の第3形態では、有機ビア層間膜26と、有機トレンチ層間膜28とは、フォトレジスト及び反射防止膜に対して選択エッチングが可能な材料が使用される必要があり、典型的には、有機ビア層間膜26としては、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン（BCB）重合体が使用される。

#### 【0104】

実施の第3形態では、図25に示されているように、ハードマスク膜29の上に、更に、犠牲的ハードマスク膜38が形成される。犠牲的ハードマスク膜38は、シリコン酸化膜で形成される。後述されるように、犠牲的ハードマスク膜38は、最終的には半導体装置20から除去される。

#### 【0105】

続いて、反射防止膜39が基板21の上面側の全面に形成された後、図26に示されているように、フォトリソグラフィ技術により、フォトレジストマスク40が反射防止膜39の上に形成される。フォトレジストマスク40は、有機トレンチ層間膜28、及びハードマスク膜29とに設けられる配線溝の位置を規定する。

#### 【0106】

フォトレジストマスク40の形成の後、図27に示されているように、フォトレジストマスク40を用いて犠牲的ハードマスク膜38がエッチングされる。シ

リコン酸化膜で形成された犠牲的ハードマスク膜 38 のエッチングは、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜との選択比が高い条件で行われ、シリコン窒化膜で形成されたハードマスク膜 29 は実質的にエッチングされない。犠牲的ハードマスク膜 38 のエッチングにより、フォトレジストマスク 40 が規定している配線溝のパターンが、犠牲的ハードマスク膜 38 に転写される。

## 【0107】

犠牲的ハードマスク膜 38 のエッチングの後、図 28 に示されているように、反射防止膜 39 とフォトレジストマスク 40 とが酸素プラズマを用いたアッシングによって除去される。

## 【0108】

続いて、反射防止膜 41 が基板 21 の上面側の全面に形成された後、図 29 に示されているように、フォトレジストマスク 42 が反射防止膜 41 の上に形成される。フォトレジストマスク 42 は、キャップ膜 25、及び有機ビア層間膜 26 を貫通して設けられるビア孔の位置を規定する。

## 【0109】

フォトレジストマスク 42 の形成の後、図 30 に示されているように、フォトレジストマスク 42 を用いて、反射防止膜 41、ハードマスク膜 29、有機トレンチ層間膜 28、及びストッパ膜 27 とが順次にエッチングされる。このエッチングにより、フォトレジストマスク 42 が規定するビア孔のパターンがハードマスク膜 29 に転写される。ストッパ膜 27 がエッチングされ、有機ビア層間膜 26 が露出されると、有機ビア層間膜 26 の一部がエッチングされ得る。しかし、有機ビア層間膜 26 がエッチングされることは特に問題にならない。

## 【0110】

有機トレンチ層間膜 28 のエッチングは、 $C_4F_8$  と窒素ガス ( $N_2$ ) と酸素ガス ( $O_2$ ) とが混合されたエッチングガスが使用される。そのエッチングガスの主成分は、窒素ガスである。このような組成を有するエッチングガスが使用されることにより、有機トレンチ層間膜 28 の側壁には、炭素原子と窒素原子とを多数含む改質層 28b が形成される。改質層 28b は、以下で実行されるプロセスにおいて、有機トレンチ層間膜 28 を有効に保護する。改質層 28b のフッ素

濃度は、銅膜 31 が腐食されない程度に低く、窒素濃度よりも低い。但し、有機トレンチ層間膜 28 に形成される改質層 28b のうち、バリア膜 30、及び銅膜 31 が埋め込まれる配線溝の内部にある部分は、以下に続くプロセスで除去される。

#### 【0111】

ハードマスク膜 29、及び有機トレンチ層間膜 28、及びストッパ膜 27 の側壁には、フッ素を多く含むエッチング付着物が付着するが、図 30 には図示されていない。

#### 【0112】

続いて、図 31 に示されているように、反射防止膜 41 とフォトリジストマスク 42 とが窒素／水素プラズマによって除去される。BCB 重合体で形成されている有機ビア層間膜 26 と有機トレンチ層間膜 28 とは、窒素／水素プラズマに対して耐性がある。従って、窒素／水素プラズマによる反射防止膜 41 とフォトリジストマスク 42 との除去では、エッチングされない。

#### 【0113】

窒素／水素プラズマによる反射防止膜 41 とフォトリジストマスク 42 との除去は、有機トレンチ層間膜 28 の側壁を更に窒化する。この窒化により、改質層 28b が一層に成長する。

#### 【0114】

続いて、有機洗浄工程が行われ、ハードマスク膜 29、及び有機トレンチ層間膜 28、及びストッパ膜 27 の側壁に付着したエッチング付着物が除去される。この有機洗浄工程のとき、改質層 28b は、有機トレンチ層間膜 28 を有効に保護する。

#### 【0115】

反射防止膜 41 とフォトリジストマスク 42 とが除去された後、図 32 に示されているように、犠牲的ハードマスク 38 を用いて、ハードマスク膜 29 と有機トレンチ層間膜 28 と有機ビア層間膜 26 とがエッチングされる。このエッチングでは、ハードマスク膜 29 のエッチングが終了した段階で、有機トレンチ層間膜 28 とストッパ膜 27 との間の選択比、及び有機ビア層間膜 26 とキャップ膜



25との選択比が大きくなる条件にエッチング条件が切り換えられ、ストッパ膜27とキャップ膜25とがエッチングされずに残される。有機トレンチ層間膜28に形成されていた改質層28bのうち、有機ビア層間膜26を貫通するビア孔に、位置整合していない部分は、このエッチングによって除去される。

## 【0116】

このエッチングでは、 $C_4F_8$ と窒素ガス( $N_2$ )と酸素ガス( $O_2$ )とが混合されたエッチングガスが使用される。エッチングガスの主成分は、窒素ガスである。このような組成を有するエッチングガスが使用されることにより、有機ビア層間膜26と有機トレンチ層間膜28との側壁には、それぞれ、炭素原子と窒素原子とを多数含む改質層26a、28aが形成される。改質層26a、及び28aは、以下で実行されるプロセスにおいて、有機ビア層間膜26と有機トレンチ層間膜28とを有効に保護する。改質層26a、及び28aのフッ素濃度は銅膜31の腐食が起こらないように低く抑えられ、窒素濃度よりも低い。

## 【0117】

続いて、図33に示されているように、キャップ膜25とストッパ膜27とのうち露出されている部分がエッチバックによって除去される。このエッチバックにより、ビア孔34は、銅配線24に到達する。このエッチバックにより、犠牲的ハードマスク38も同時に除去される。

## 【0118】

続いて、ビア孔34と配線溝37との側面及び底面に、バリア膜30が形成された後、銅膜31が形成され、ビア孔34と配線溝37とが埋め込まれる。銅膜31の形成により、図14に示された半導体装置20の形成が完了する。

## 【0119】

このように、図14に示された半導体装置20の形成は、実施の第3形態のデュアルマスクプロセスによっても実行可能である。但し、実施の第3形態のデュアルマスクプロセスによる半導体装置20の形成は、実施の第2形態のビアファーストプロセスによる半導体装置20の形成よりも、改質部26aに与えられるダメージが少ない点で好ましい。

## 【0120】

図 20 に示されているように、実施の第 2 形態では、有機ビア層間膜 26 に形成されたビア孔の内部に反射防止膜 35 が形成され、更に、反射防止膜 35 が除去される。反射防止膜 35 の除去の際、有機ビア層間膜 26 の側壁に形成された改質部 26a には、ダメージが入る。このダメージは、有機ビア層間膜 26 の保護の効果を弱める可能性があり好ましくない。

## 【0121】

一方、実施の第 3 形態では、有機ビア層間膜 26 の側壁への改質部 26a の形成に続いて、バリア膜 30、及び銅膜 31 の形成が行われる。従って、実施の第 3 形態では、改質部 26a に与えられるダメージは少ない。改質部 26a のダメージが少ないことは、銅膜 31 からの銅の拡散の効果が高くなる点で好ましい。

## 【0122】

なお、実施の第 3 形態において、実施の第 1 形態と同様に、有機ビア絶縁膜 26、及び有機トレンチ絶縁膜 28 のエッチングが行われる間に、プラズマを生成するための放電が間欠的に行われることが可能である。これにより、有機ビア絶縁膜 26、及び有機トレンチ絶縁膜 28 の側壁への改質層 26a、28a の成長が促進される。

## 【0123】

また、有機ビア絶縁膜 26、及び有機トレンチ絶縁膜 28 のエッチングが行われる間に、基板 21 へのバイアスの印加が間欠的に行われることが可能である。これにより、有機ビア絶縁膜 26、及び有機トレンチ絶縁膜 28 の側壁への改質層 26a、28a の成長が促進される。

## 【0124】

更に、改質層 26a、28a の成長は、有機ビア絶縁膜 26、及び有機トレンチ絶縁膜 28 のエッチングが行われた後に、窒素プラズマを有機ビア絶縁膜 26、及び有機トレンチ絶縁膜 28 に照射することによって実行されることが可能である。窒素プラズマの照射による改質層 26a、28a の成長は、改質層 26a、28a を確実に形成できる点で好ましい。

## 【0125】

また、実施の第 3 形態において、実施の第 2 形態と同様に、バリア膜 30 が半

導体装置 20 から排除され、図 24 に示されている半導体装置が形成されることが可能である。バリア膜 30 が形成されないことは、工程の数の減少と、コストの低減の観点で好ましい。

#### 【0126】

##### 【発明の効果】

本発明により、有機低誘電率材料で形成された層間絶縁膜を半導体プロセスの間に加えられるダメージから保護し、層間絶縁膜のリーク電流の低減と、半導体装置の信頼性の向上とを実現するための技術が提供される。

#### 【0127】

また、本発明により、配線を構成する銅が、有機低誘電率材料で形成された層間絶縁膜に拡散するのを防止する技術が提供される。

#### 【0128】

また、本発明により、配線に銅を使用し、層間絶縁膜に有機低誘電率材料を使用した半導体装置の製造工程を削減する技術が提供される。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

図1は、本発明による半導体装置の実施の第1形態を示す断面図である。

#### 【図2】

図2は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

#### 【図3】

図3は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

#### 【図4】

図4は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

#### 【図5】

図5は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

#### 【図6】

図6は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

#### 【図7】

図7は、実施の第1形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 8】

図 8 は、実施の第 1 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 9】

図 9 は、改質層 5 a と、付着物層 1 2 との組成の違いを示す図である。

【図 1 0】

図 1 0 は、有機絶縁膜 5 のエッチングを行うエッチング装置の一例を示す。

【図 1 1】

図 1 1 は、放電が間欠的に行われたときの、有機絶縁膜 5 がエッチングの過程を示している。

【図 1 2】

図 1 2 は、窒素プラズマを照射して改質層 5 a を形成する過程を示す。

【図 1 3】

図 1 3 は、窒素プラズマを照射して改質層 5 a を形成する過程を示す。

【図 1 4】

図 1 4 は、本発明による半導体装置の実施の第 2 形態を示す断面図である。

【図 1 5】

図 1 5 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 1 6】

図 1 6 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 1 7】

図 1 7 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 1 8】

図 1 8 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 1 9】

図 1 9 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 0】

図 2 0 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 1】

図 2 1 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 2】

図 2 2 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 3】

図 2 3 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 4】

図 2 4 は、実施の第 2 形態の半導体装置の変形例を示す断面図である。

【図 2 5】

図 2 5 は、実施の第 3 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 6】

図 2 6 は、実施の第 3 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 7】

図 2 7 は、実施の第 3 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 8】

図 2 8 は、実施の第 3 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 2 9】

図 2 9 は、実施の第 3 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 3 0】

図 3 0 は、実施の第 3 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 3 1】

図 3 1 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 3 2】

図 3 2 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【図 3 3】

図 3 3 は、実施の第 2 形態の半導体装置の製造方法を示す断面図である。

【符号の説明】

1 : 半導体基板

2 : 層間絶縁膜

3 : プラグ

4 : シリコン窒化膜

5 : 有機絶縁膜  
5 a : 改質層  
6 : シリコン酸化膜  
7 : シリコン窒化膜  
8 : 銅配線  
10 : 半導体装置  
11 : フォトレジストマスク  
12 : 付着物層  
12' : エッチング付着物  
13 : 配線溝  
20 : 半導体装置  
21 : 基板  
22 : 下部配線構造  
23 : 積層絶縁膜  
24 : 銅配線  
25 : キャップ膜  
26 : 有機ビア層間膜  
26 a : 改質層  
27 : ストップ膜  
28 : 有機トレンチ層間膜  
28 a、28 b : 改質層  
29 : ハードマスク膜  
30 : バリア膜  
31 : 銅膜  
32 : 反射防止膜  
33 : フォトレジストマスク  
34 : ビア孔  
35 : 反射防止膜  
36 : フォトレジストマスク

3 7 : 配線溝

3 8 : 犠牲的ハードマスク膜

3 9 : 反射防止膜

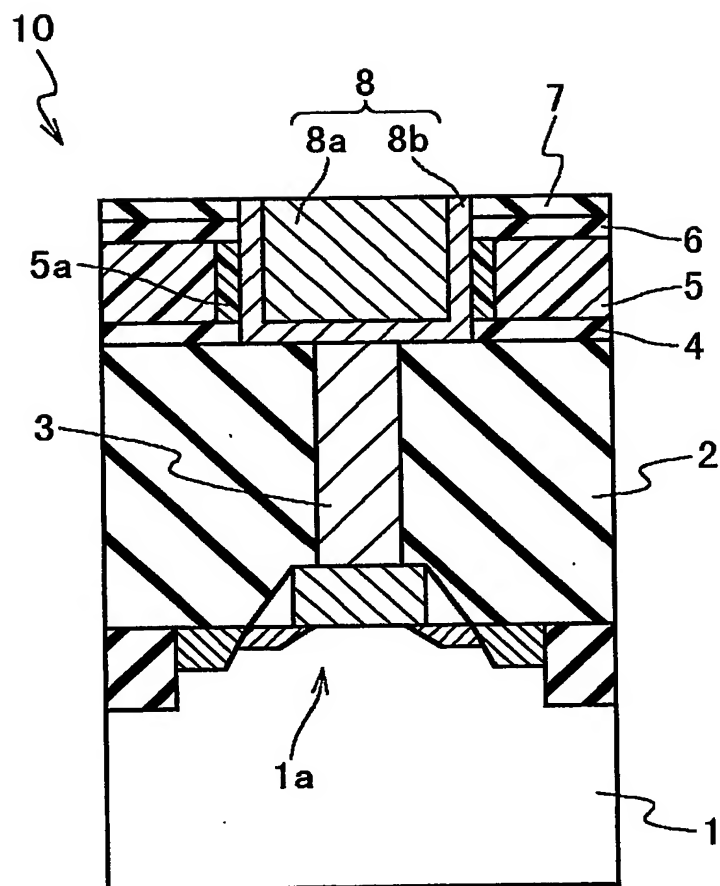
4 0 : フォトレジストマスク

4 1 : 反射防止膜

4 2 : フォトレジストマスク

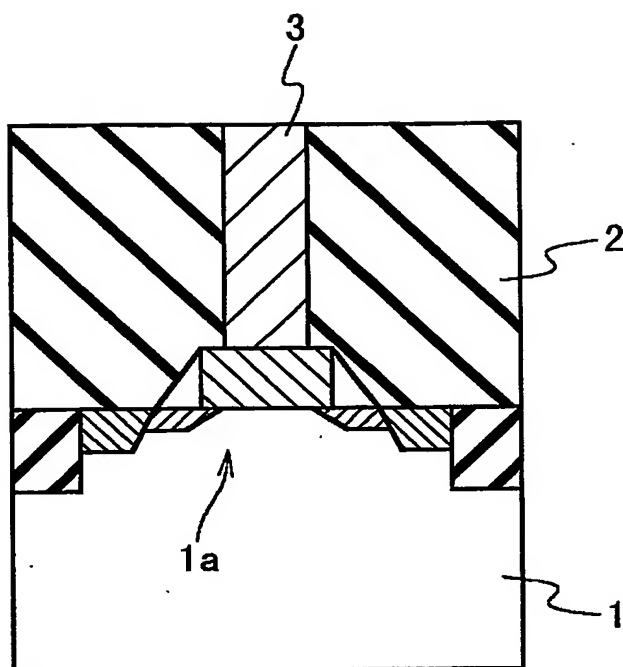
【書類名】 図面

【図 1】

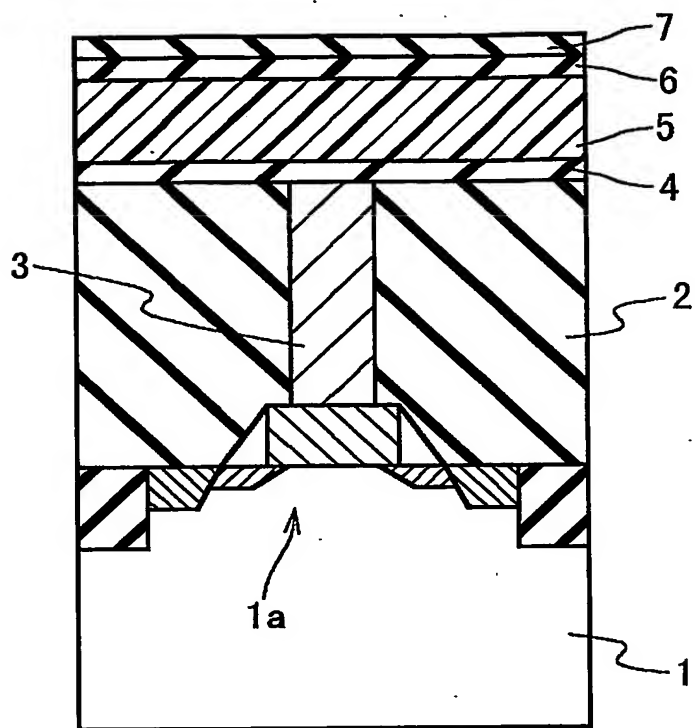




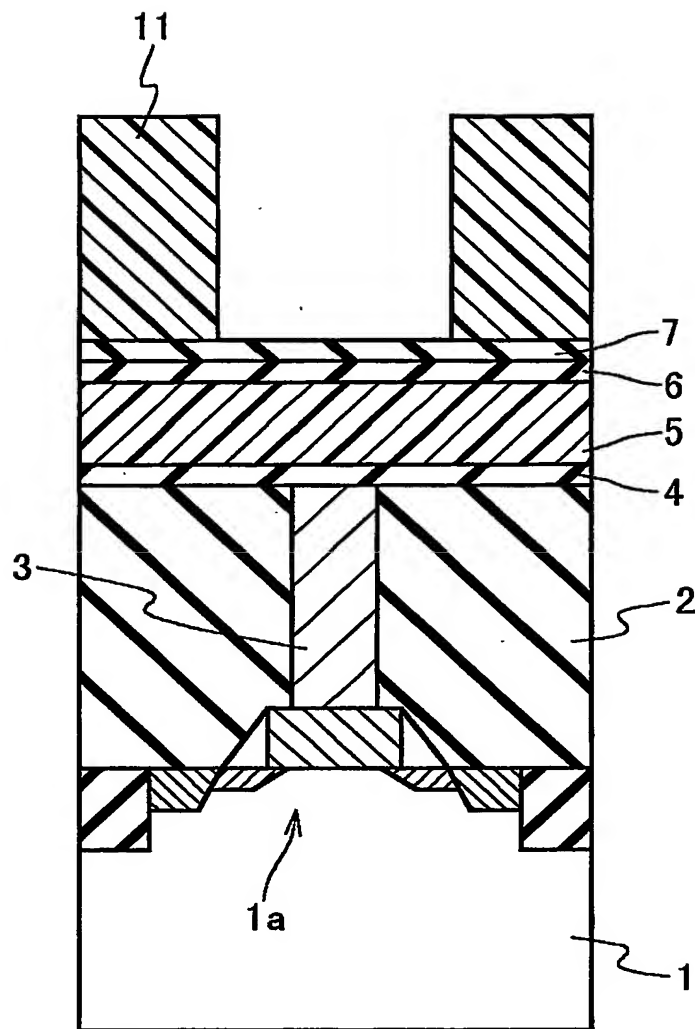
【図2】



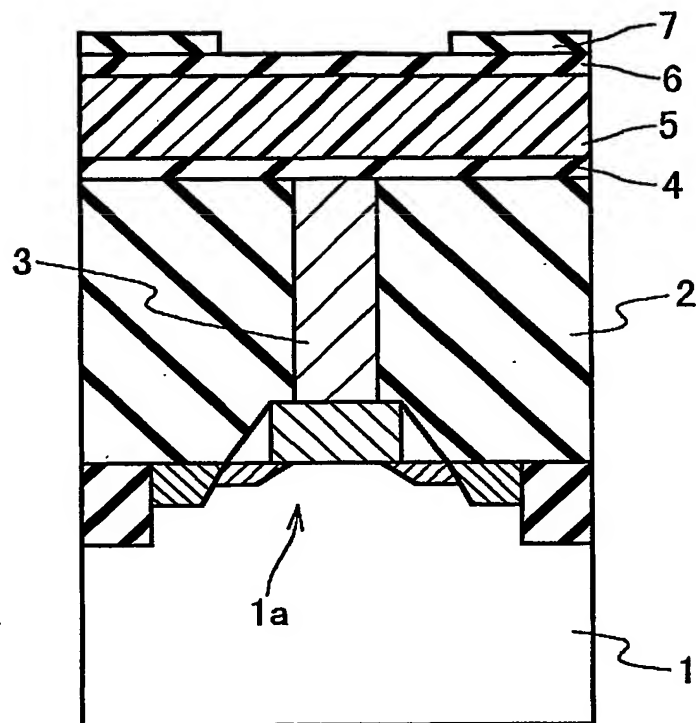
【図 3】



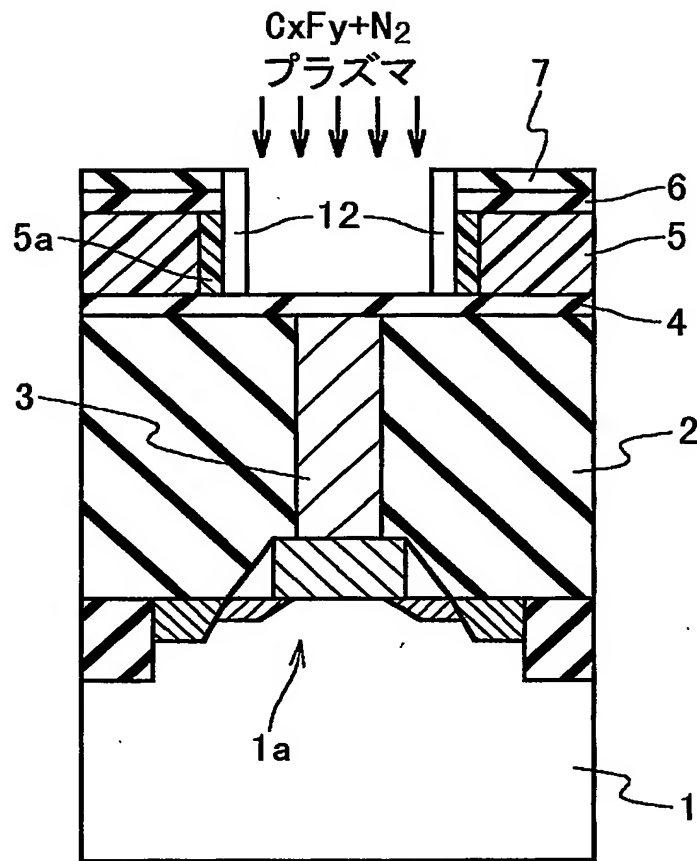
【図4】



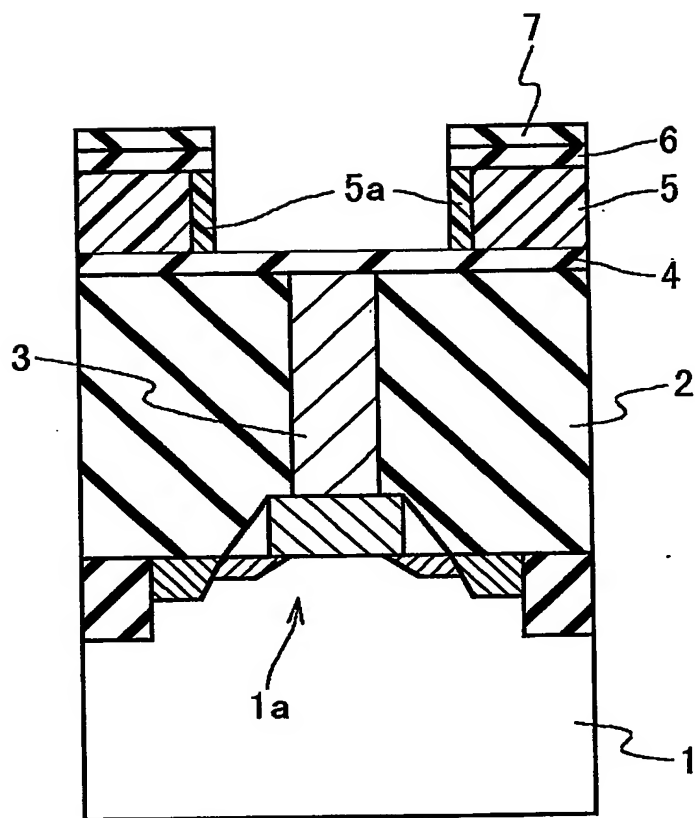
【図 5】



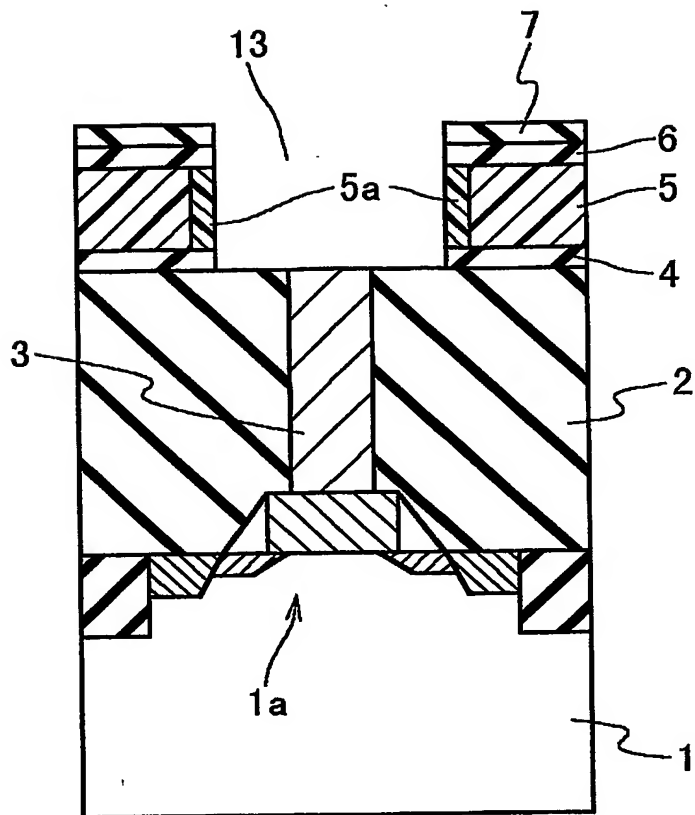
【図6】



【図7】



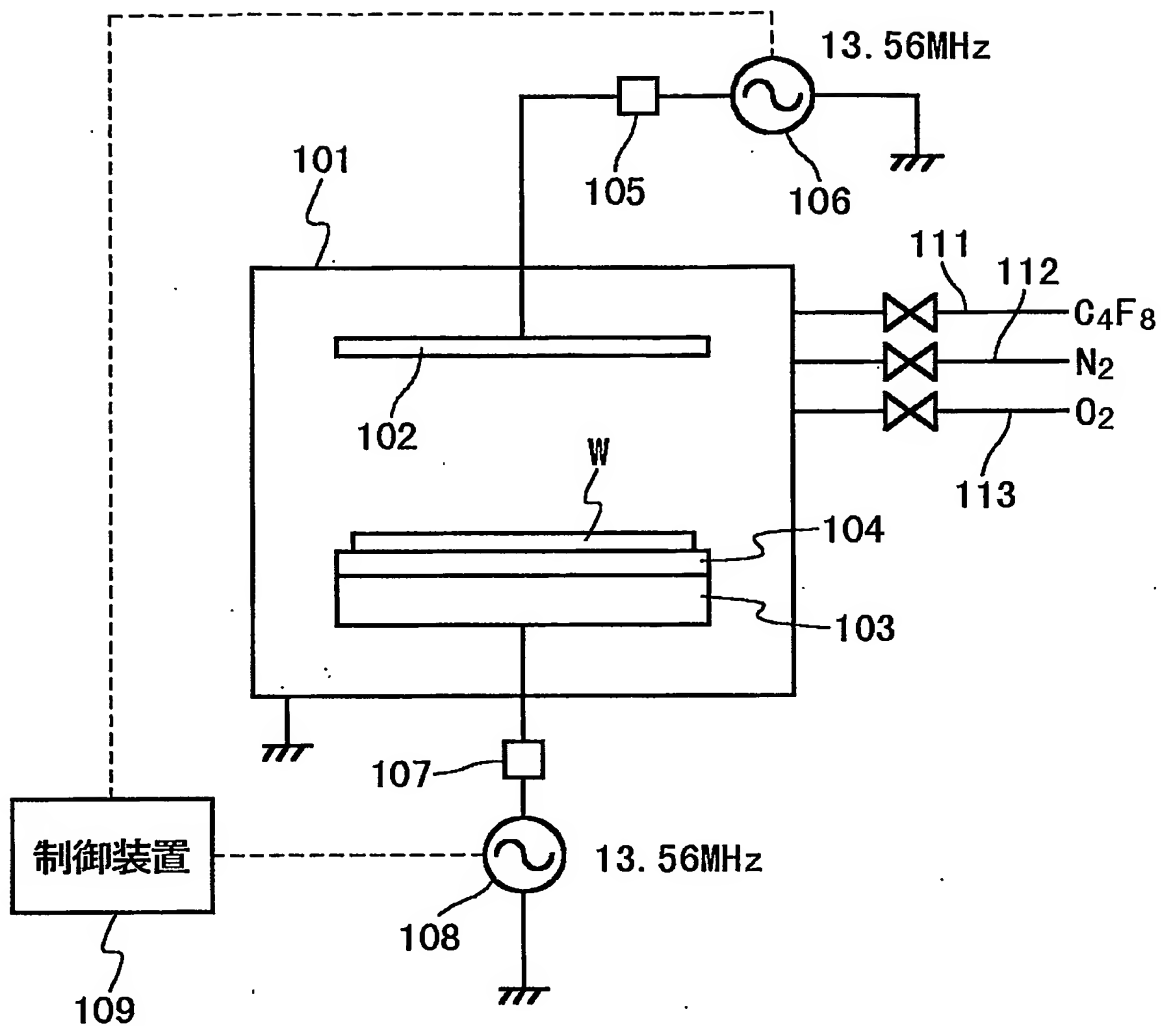
【図 8】



【図 9】

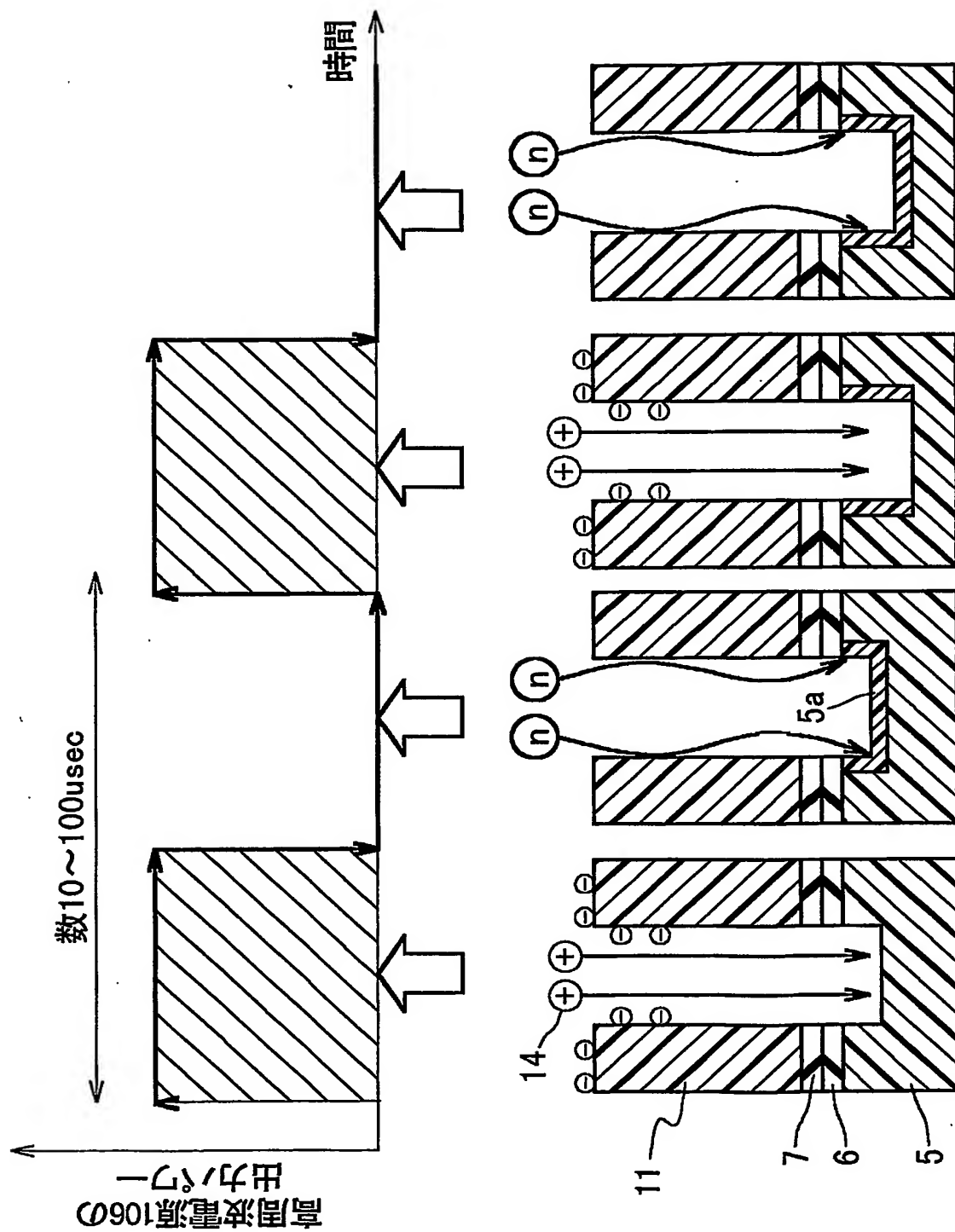
信号強度 (a. u.)	エッチング後	洗浄後
炭素 (C)	5151	5976
フッ素 (F)	2189	461
窒素 (N)	626	573

【図10】

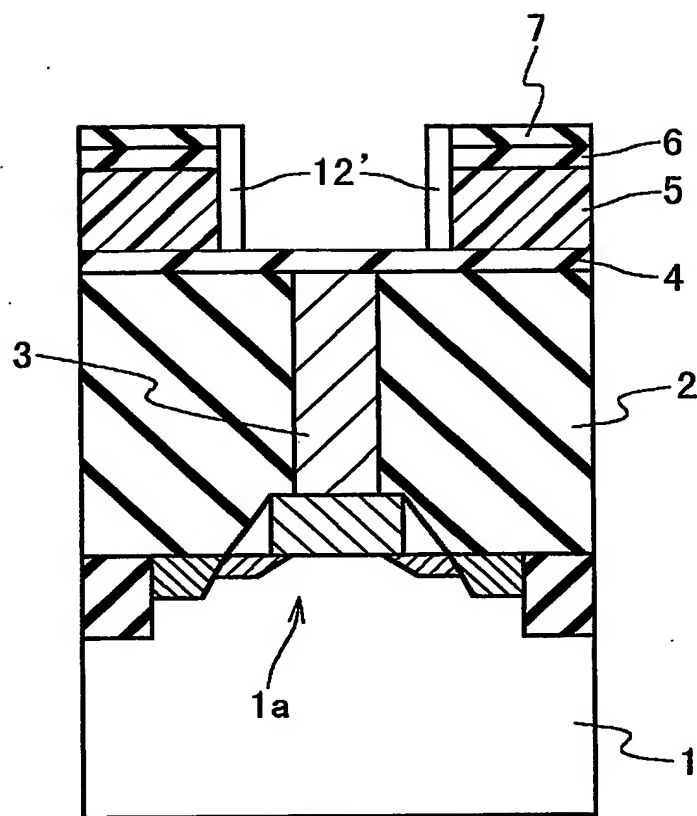




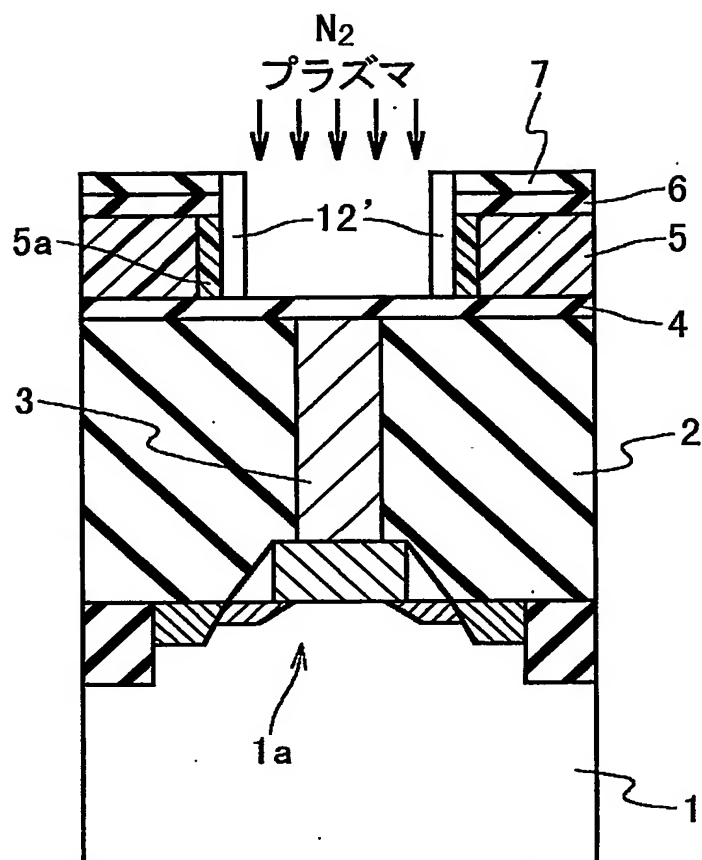
【図 11】



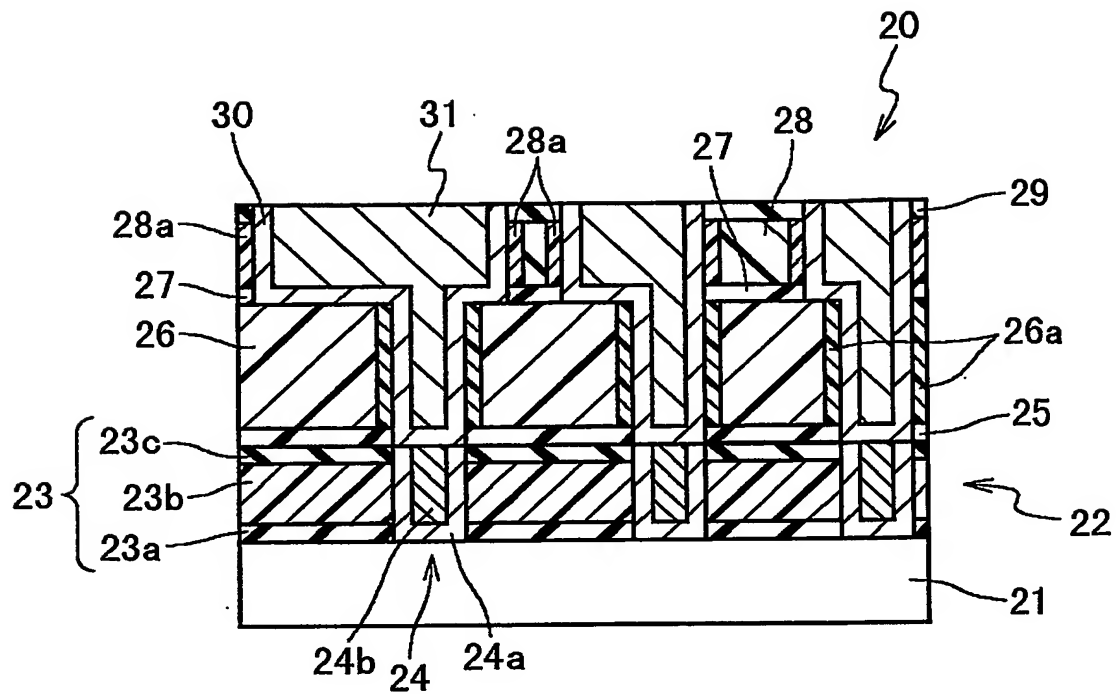
【図 12】



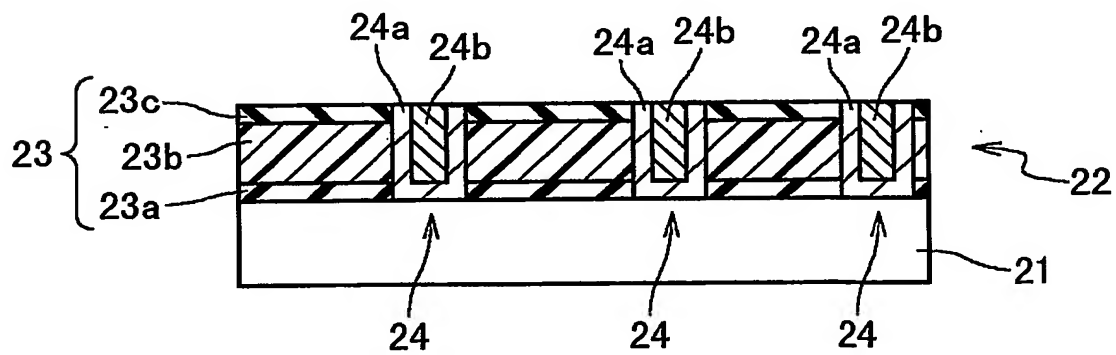
【図13】



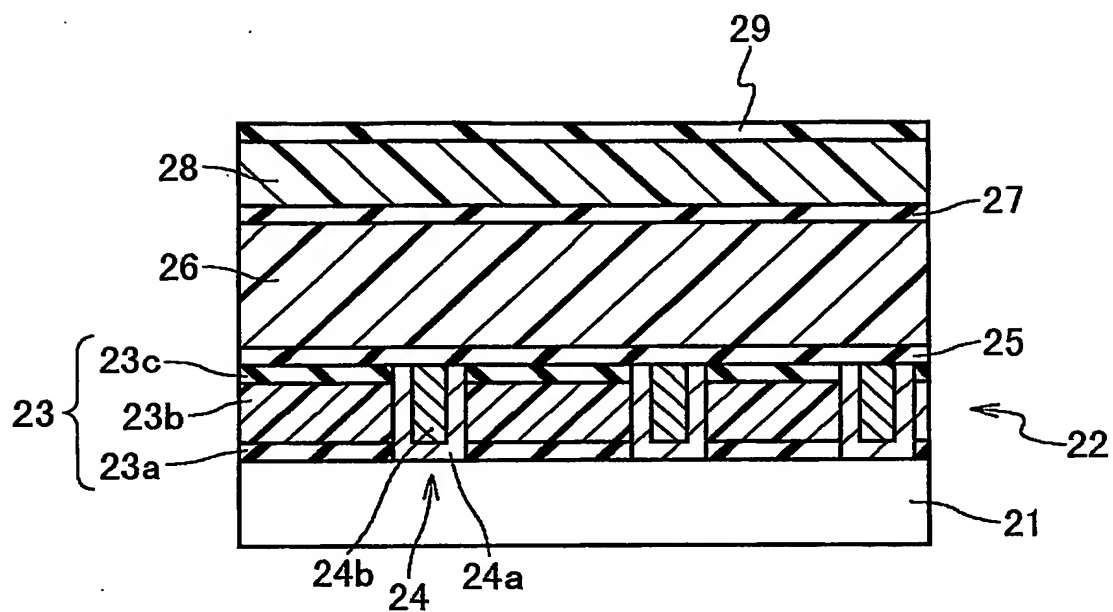
【図 14】



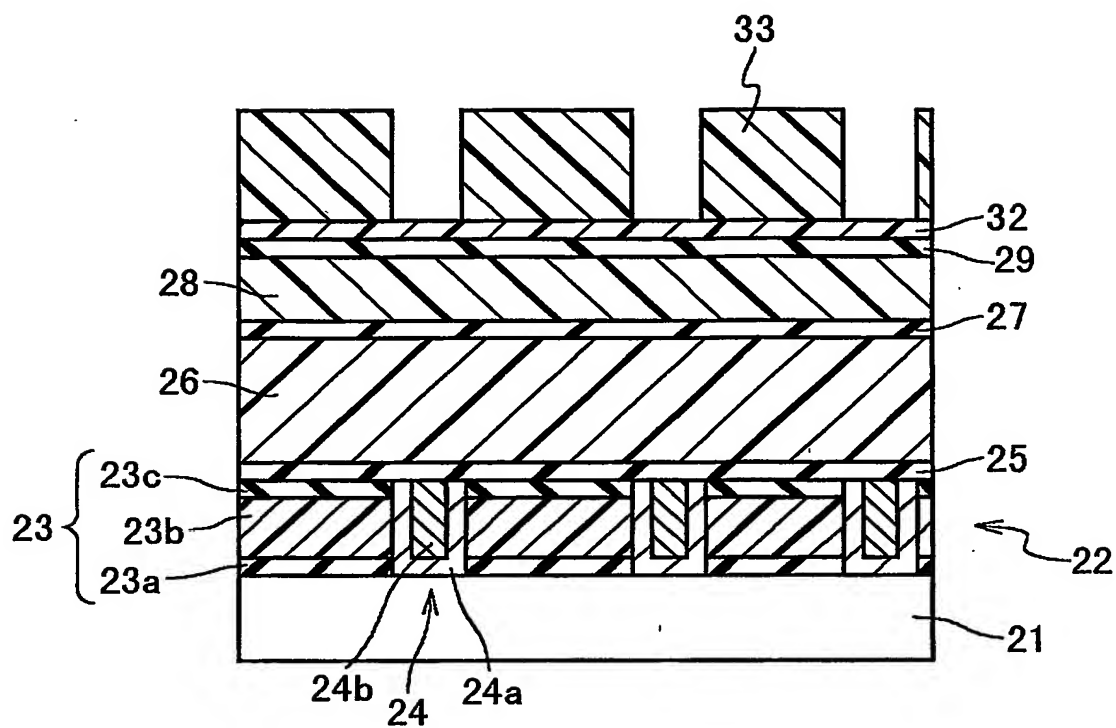
【図 15】



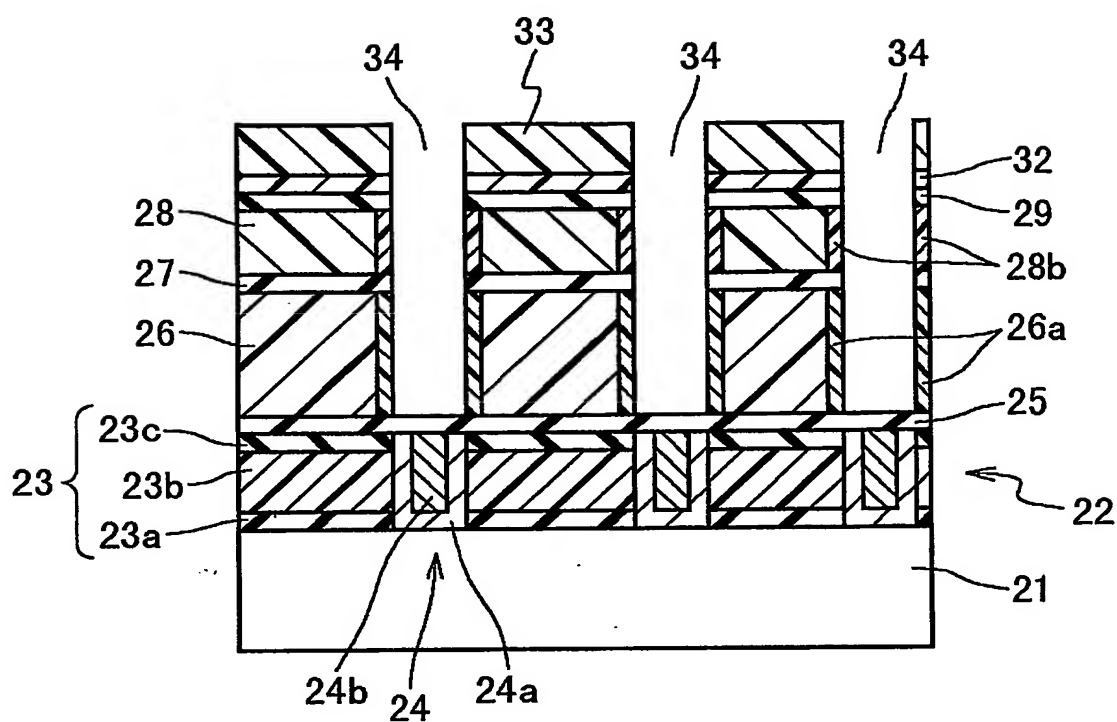
【図 16】



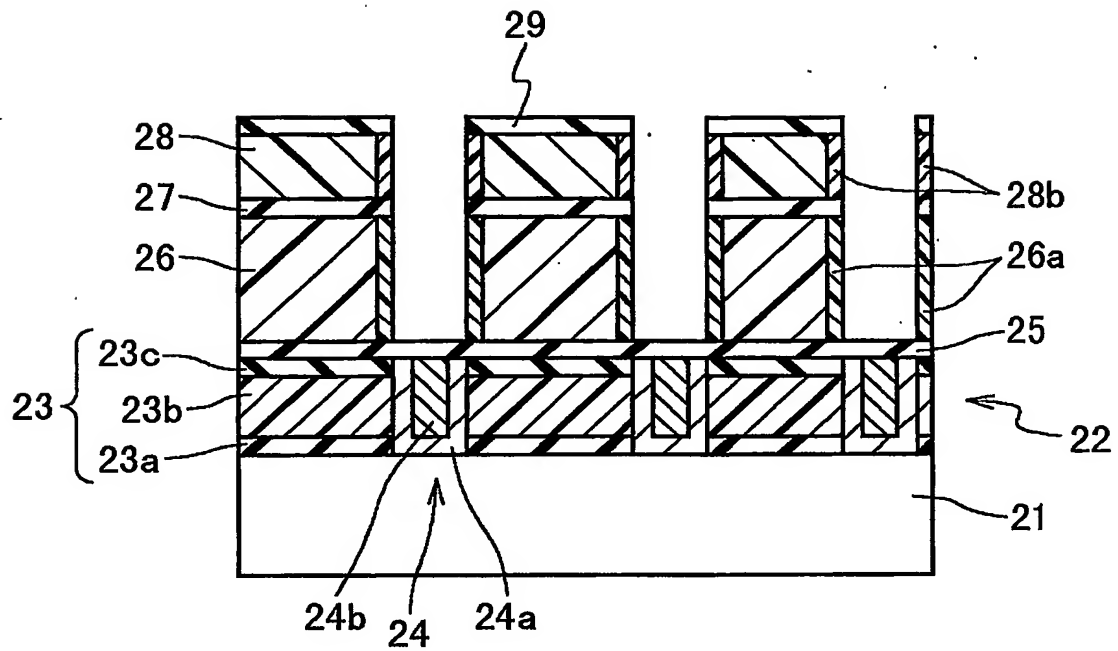
【図17】



【図18】

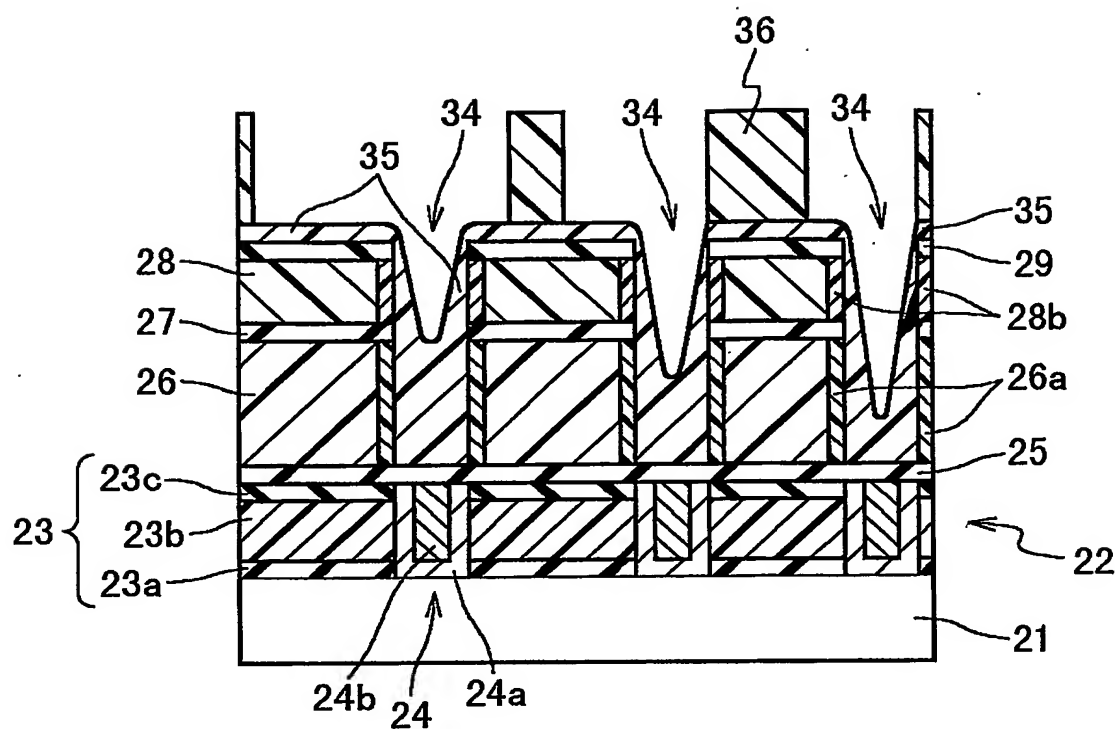


【図 19】





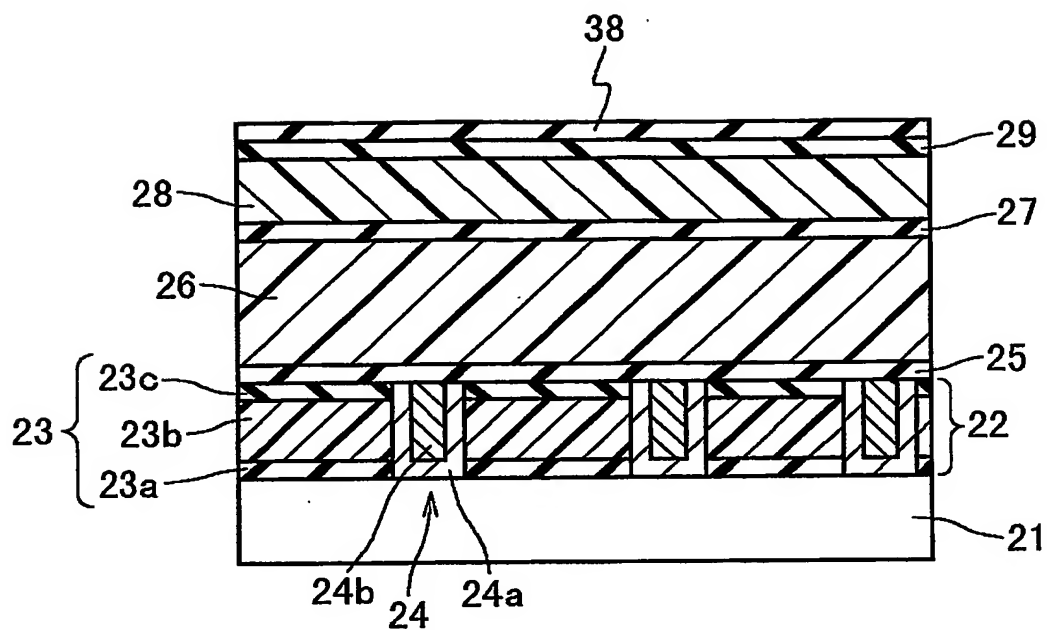
【図 20】



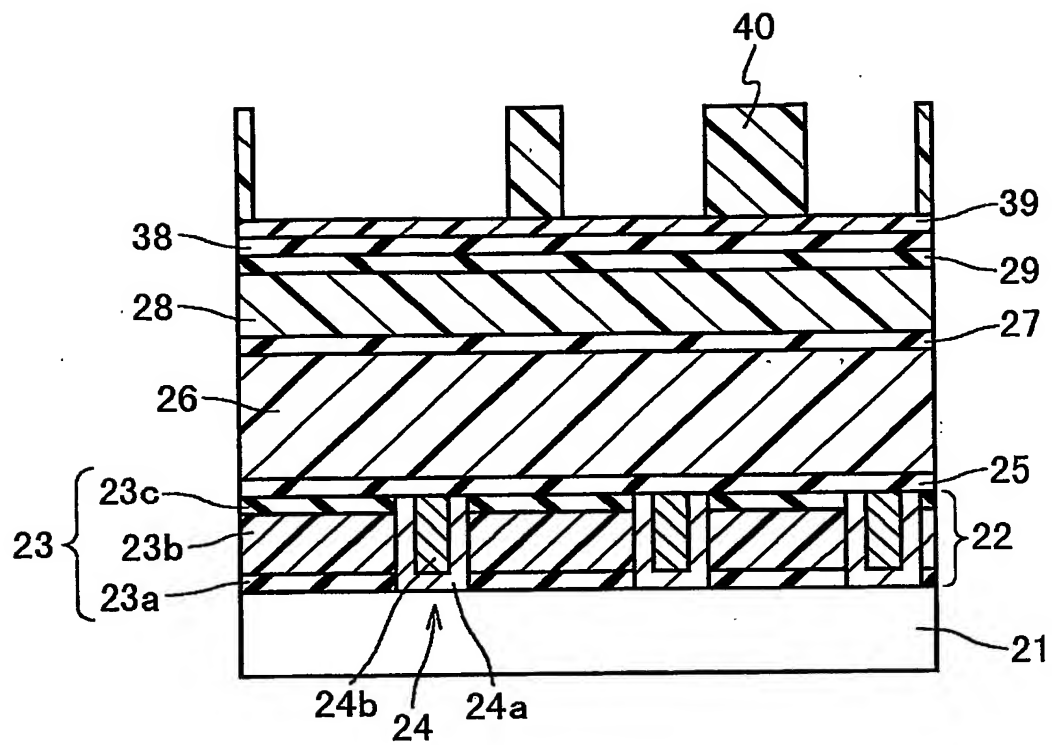




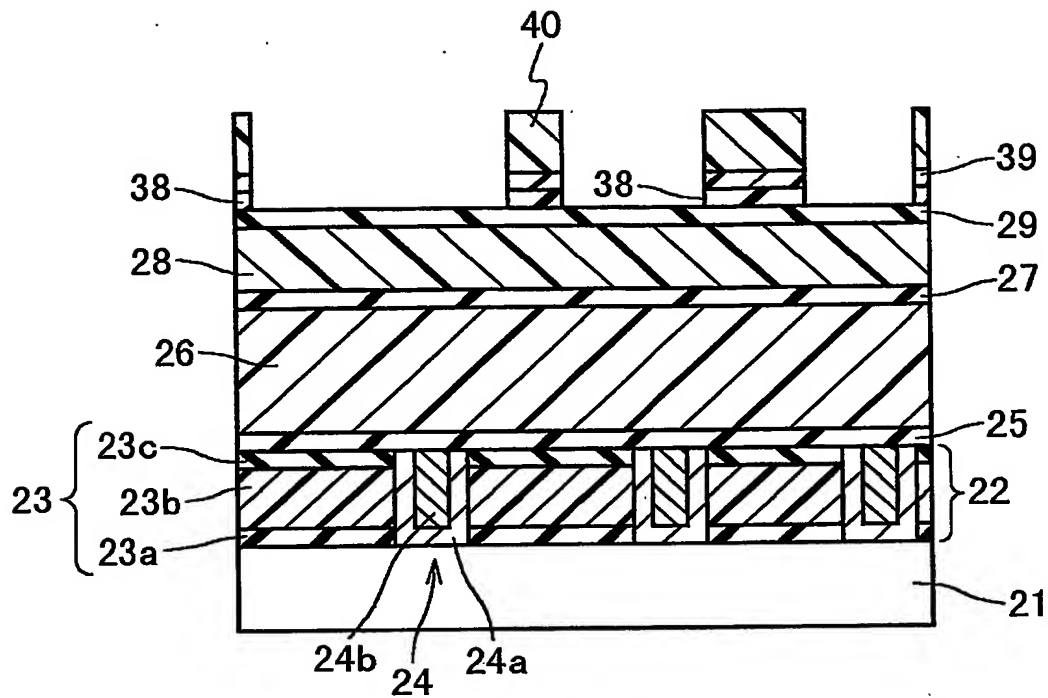
【図 2 5】



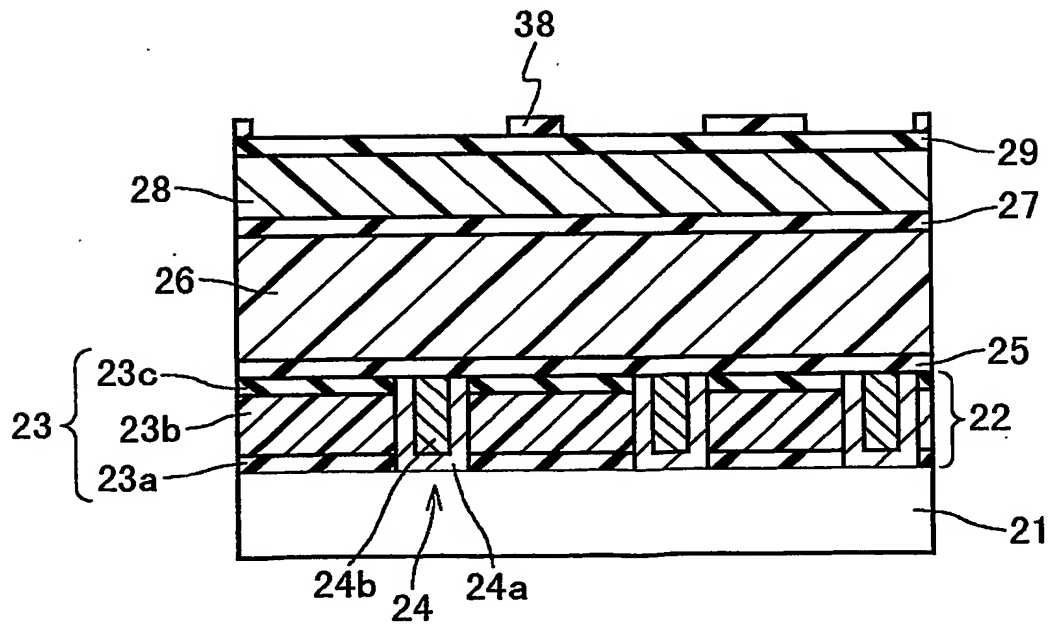
【図 26】



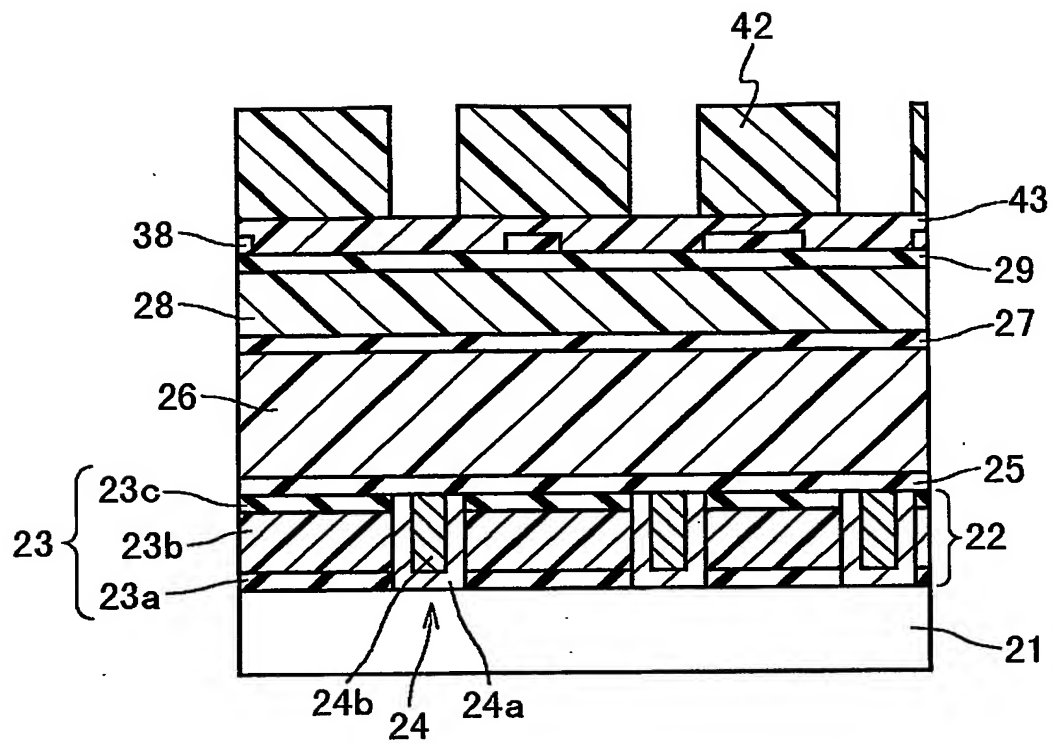
【図 27】



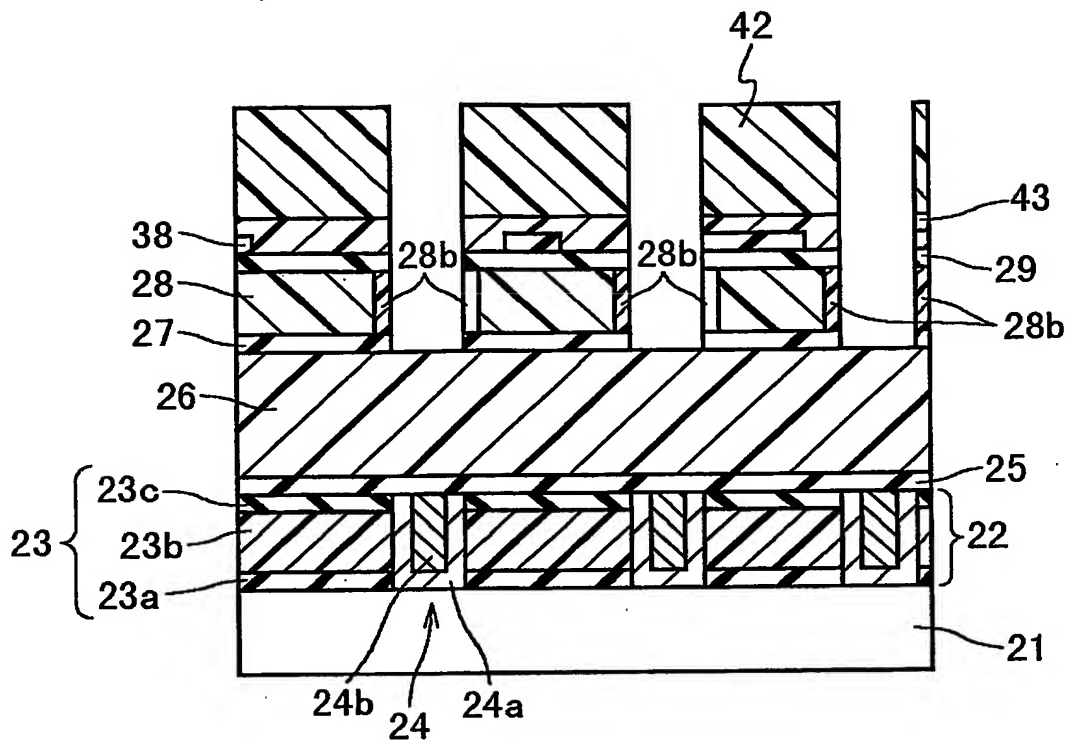
【図 28】



【図 29】

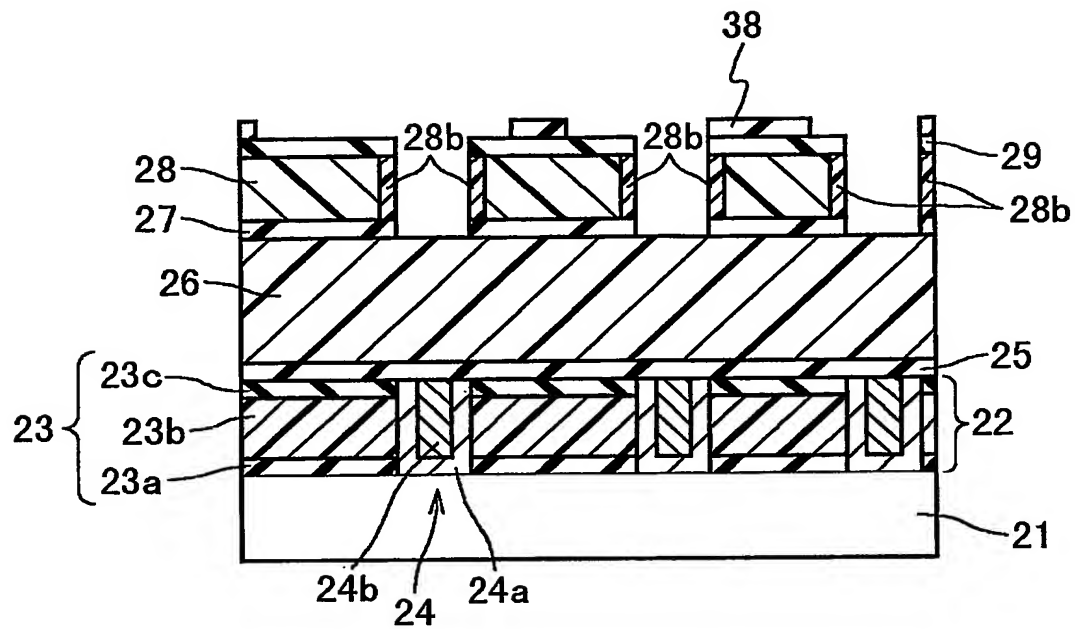


【図30】

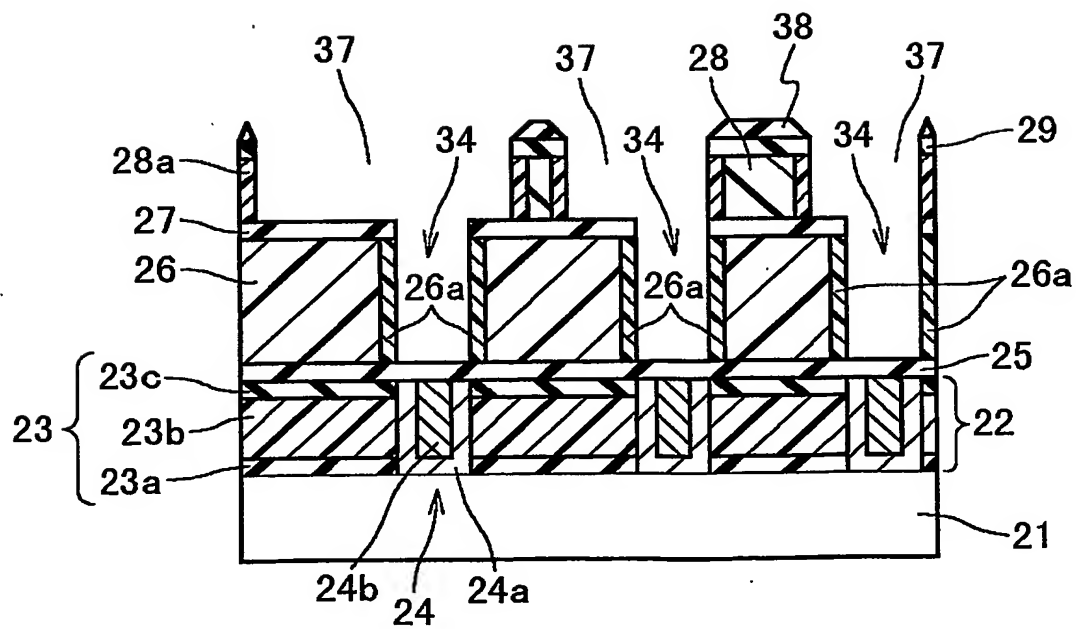




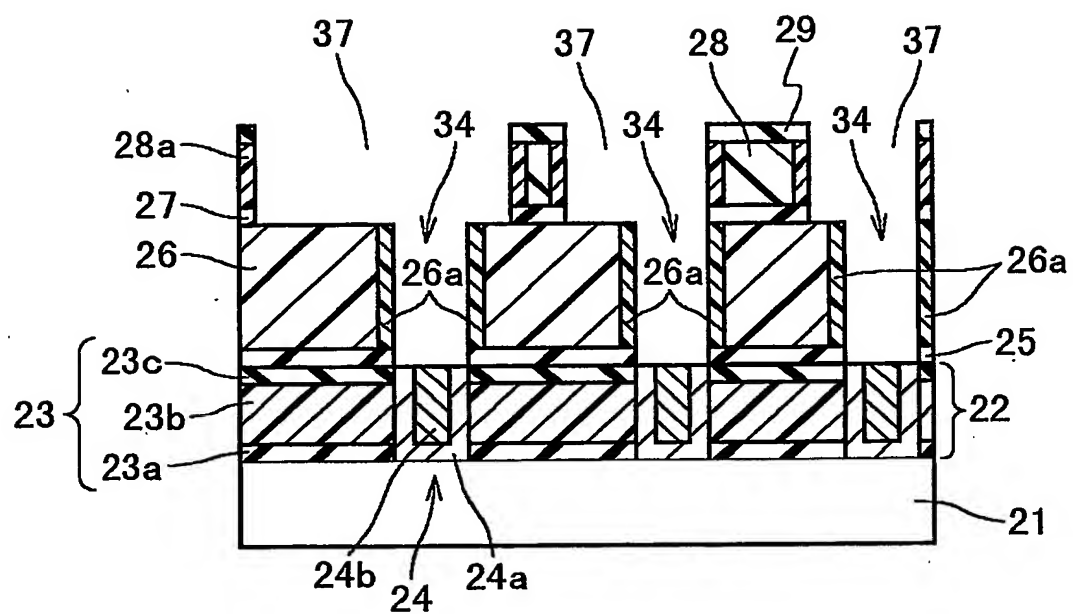
【図 3 1】



【図 3 2】



【図 33】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機低誘電率材料で形成された層間絶縁膜を半導体プロセスの間に加えられるダメージから保護し、層間絶縁膜のリーク電流の低減と、半導体装置の信頼性の向上とを実現するための技術を提供する。

【解決手段】 本発明による半導体装置は、開口を有する有機絶縁膜（５、２６、２８）を備えている。前記有機絶縁膜（５、２６、２８）は、前記開口に面して改質部（５ａ、２６ａ、２８ａ）を有する。改質部（５ａ、２６ａ、２８ａ）は、フッ素原子と窒素原子とを含む。改質部（５ａ、２６ａ、２８ａ）における前記フッ素原子の濃度は、前記窒素原子の濃度よりも低い。このような改質層（５ａ、２６ａ、２８ａ）は、開口に埋め込まれる導電体の腐食を抑制しながら、有機絶縁膜（５、２６、２８）を半導体プロセスの間に加えられるダメージから保護する。

【選択図】 図１

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社